

## 明 細 書

## 無端管状ポリイミドフィルム

技術分野

5 本発明は、改良された非導電性又は半導電性の無端管状ポリイミドフィルム、及びその製造方法に関する。半導電性の無端管状ポリイミドフィルムは、例えば、カラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等として使用される。

10

背景技術

非導電性の管状ポリイミドフィルムは、一般にベルト形状に加工されて、例えば、加熱物品の搬送用ベルトとして、また電子写真方式の定着用ベルトとして用いられるることは良く知られている。

また、半導電性の管状ポリイミドフィルムは、非導電性管状ポリイミドフィルムに導電性カーボンブラックを混合分散したものであり、例えば、複写機、プリンター、ファクシミリ及び印刷機用の中間転写ベルトとして用いられている。

これらの非導電性及び半導電性の管状ポリイミドフィルムの製法としては、所定の成形材料を一旦フラット状のフィルムに成形した後フィルムの両端を繋いで管状に加工する方法、遠心注型によって一挙に無端の管状フィルムに成形する方法が知られている。また、この遠心注型を実質的無遠心力下で実施して成形することも、例えば本願出願人による特開2000-263568号公報に記載されている。

これらの管状ポリイミドフィルムの成形原料としては、一般に、ポリイミドのポリマ前駆体である高分子量(数平均分子量は通常10000~30000程度)のポリアミド酸(或いはポリアミック酸)溶液が用いられている。

上記のポリアミド酸溶液は、具体的には例えば、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等の点対称位置に酸無水物基を結

合する芳香族テトラカルボン酸二無水物と、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミンとの等モル量を、有機極性溶媒中で、イミド化しない程度の低温で重縮合反応させて製造されている。

5 ポリイミドフィルムの製法は、成形原料であるポリアミド酸溶液を一旦製造し、これをポリアミド酸フィルムに成形して、最後にイミド化してポリイミドフィルムを得るという3工程を採用するのが通常である。

しかし、上記の成形方法で得られる上記ポリアミド酸溶液にはポットライフがあるため、保存により徐々に部分的ゲル化が起こり易いという欠点があった。このゲル化は、温度が高い程進行し易いが低温でも経時的に進行し、ゲル化が極微量あっても最終物であるポリイミドフィルムの物性に悪影響を与えることは勿論、平面性の悪化も招いてしまう。特に、導電性カーボンブラックを混合した該フィルムにあっては、電気抵抗のバラツキの増大にまで及んでしまう。

また、ポリアミド酸樹脂は、有機極性溶媒に対する溶解性に限度があり、高濃度化ができない（溶液中の不揮発分濃度としてせいぜい25重量%まで）という欠点があった。

また、ポリアミド酸溶液にカーボンブラックを添加すると、粘度が大きく上昇し、ポールミルなどの分散機中で行われるポール間の衝撃力によってもカーボンブラックの粉碎が困難となる場合があった。通常、カーボンブラックをポリアミド酸溶液に均一に分散させるには、分散機によるカーボンブラックの粉碎と、ほぐされていくカーボンブラックの溶媒による「ぬれ」という界面現象が伴わなければならない。そのため、有機極性溶媒を多量に添加することで、カーボンブラックを均一分散する方法が取られている。しかし、その結果、カーボンブラックを高濃度に含むマスターバッチ溶液は、不揮発分濃度が16重量%以下の低濃度のものしか得ることができなかった。

さらに、低濃度ポリアミド酸溶液では、一度により厚いフィルムを成形することが困難であり、多くの溶媒を必要とするとともに、溶媒の蒸発除去に多くの時間を必要とするという欠点もあった。

また、前記の通り3工程を必要とするので、全工程に要する時間とコストがか

かり効率性及び経済的性の観点からも改善の余地があった。

ところで、特開平10-182820号公報には、非対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルを主成分（具体的には2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸又はそのエステル60モル%以上）とする芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との略等モルを混合した、モノマを主とするポリイミド前駆体組成物を用いる成形方法が記載されている。そして、該特開平10-182820号公報には、該ポリイミド前駆体組成物をガラス板に塗布流延して加熱（80～350℃の間で階段的に昇温）してポリイミド膜を形成する方法、銀粉、銅粉、カーボンブラック等を混合して導電性ペーストとして使用できることが開示されている。

しかし、上記の成形方法で得られる半導電性ポリイミドフィルムは、近年高い精度が求められるカラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等に用いる場合には、電気抵抗等の特性において更なる改善の余地があった。

15

### 発明の開示

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点に鑑み、高品質の非導電性又は半導電性の無端状（繋目なし）の管状ポリイミドフィルムを提供すること、及び該フィルムを簡便、効率的、且つ経済的に製造する方法を提供することにある。

20 本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定量の非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルと特定量の対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルとからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することにより、高品質の無端管状ポリイミドフィルムを製造し得ることを見出した。

即ち、本発明は、以下の非導電性又は半導電性無端管状ポリイミドフィルムを提供する。

項1. 非対称性芳香族テトラカルボン酸成分15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸成分85～45モル%との混合物からなる2種以上の芳香族テ

トラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とから形成されたポリイミドからなり、その降伏強度 ( $\sigma_y$ ) が 1.20 MPa 以上であり、破断強度と降伏強度の比 ( $\sigma_u/\sigma_y$ ) が 1.10 以上であることを特徴とする無端管状ポリイミドフィルム。

項 2. 非対称性芳香族テトラカルボン酸成分 15~55 モル% と対称性芳香族テトラカルボン酸成分 85~45 モル%との混合物からなる 2 種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とから形成されたポリイミドに、カーボンブラックが分散されてなり、その表面抵抗率が  $10^3 \sim 10^{15} \Omega/\square$  である半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

項 3. 表面電気抵抗率の対数換算値の標準偏差が 0.2 以内であり、体積電気抵抗率の対数換算値の標準偏差が 0.2 以内であり、表面電気抵抗率の対数換算値と裏面電気抵抗率の対数換算値との差が 0.4 以内である項 2 に記載の半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

本発明は、上記の特徴を有しているが、さらに具体的には次の第 1 発明~第 4 発明を包含するものである。

15

#### A. 第 1 発明

また、本発明者は、特定量の非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルと特定量の対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルとからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液に、特定量のカーボンブラックが分散された半導電性ポリイミド前駆体組成物を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することにより、高品質の半導電性無端管状ポリイミドフィルムを製造し得ることを見出した。

これらの知見に基づいて、さらに研究を重ねることにより、本発明（以下、「第 1 発明」とも呼ぶ）を完成するに至った。

すなわち、第 1 発明は、以下の非導電性又は半導電性無端管状ポリイミドフィルム及びその製造方法を提供する。

項 4. 非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル 15~55 モル% と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル 85~45 モル% とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されて

なる実質的モノマ状態の混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

項5. 非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル85～45モル%とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合される実質的モノマ状態の混合溶液に、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し1～35重量部のカーボンブラックが分散された半導電性のモノマ混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

項6. 項5に記載の製造方法により製造される電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

#### B. 第2発明

また、本発明者は、上記の課題を解決するため銳意検討を行った結果、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンを加熱処理して、実質的に一部を重縮合させ一旦芳香族アミド酸オリゴマー(数平均分子量が1000～7000程度の芳香族アミド酸)を含む混合溶液とし、これに導電性カーボンブラックを混合した後、回転成形し続いてイミド化処理することにより、均質な電気抵抗率を有する半導電性無端管状ポリイミドフィルムが得られることを見出した。この知見に基づいてさらに発展させることにより本発明(以下、「第2発明」とも呼ぶ)を完成するに至った。

すなわち、第2発明は、以下の半導電性芳香族アミド酸組成物及びその製造方法、それを用いた半導電性無端管状ポリイミドフィルム及びその製造方法を提供する。

項7. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンとの略等モル量を重縮合反応して得られる芳香族アミド酸オリゴマー、カーボンブラック、及び有機極性溶媒を含有してなる半導電性芳香族アミド酸組成物。

項8. 前記芳香族アミド酸オリゴマーが、2種以上の芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの略等モル量を有機極性溶媒中 80℃程度以下の温

度で重縮合反応して得られる芳香族アミド酸オリゴマーである項7に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

項9. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸二無水物が、非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物 15~55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物 85~45 モル%とからなる混合物である項8に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

項10. 前記芳香族アミド酸オリゴマーが、2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を有機極性溶媒中 90~120°C程度の温度で重縮合反応して得られる芳香族アミド酸オリゴマーである項7に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

項11. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 15~55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 85~45 モル%とからなる混合物である項10に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

項12. 前記芳香族アミド酸オリゴマーの数平均分子量が 1000~7000 程度である項7に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

項13. カーボンブラックの配合量が、芳香族テトラカルボン酸成分と有機ジアミンの合計量 100 重量部に対し、3~30 重量部程度である項7に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

項14. 項7に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物を回転成形し、加熱処理することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

項15. 項14に記載の製造方法により製造される、電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

項16. 有機極性溶媒中で2種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンとの略等モル量を一部縮重合反応して芳香族アミド酸オリゴマー溶液とし、これと導電性カーボンブラック粉体とを均一混合することを特徴とする半導電性芳香族アミド酸組成物の製造方法。

### C. 第3発明

また、本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、有機極

性溶媒に2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解したナイロン塩型モノマー溶液に、所定の高分子量のポリイミド前駆体溶液又は高分子量のポリアミドイミド溶液を混合して得られる混合溶液が、カーボンブラックの分散安定性に優れていることを見出した。また、上記の混合  
5 液とカーボンブラックとを均一混合してなる半導電性ポリイミド系前駆体組成物を用いて回転成形し続いてイミド化処理することにより、均質な電気抵抗率を有する半導電性無端管状ポリイミド系フィルムが得られることを見出した。さらにこれを発展させて本発明（以下、「第3発明」とも呼ぶ）を完成するに至った。

すなわち、第3発明は、以下の半導電性ポリイミド系前駆体組成物及びその製  
10 造方法、それを用いた半導電性無端管状ポリイミド系フィルム及びその製造方法を提供する。

項17. 有機極性溶媒に2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解したナイロン塩型モノマー溶液に、高分子量のポリイミド前駆体溶液又は高分子量のポリアミドイミド溶液を混合して混合溶液  
15 を調製し、該混合溶液にカーボンブラックを均一分散させてなる半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

項18. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 10~55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 90~45 モル%とからなる混合物である項17に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。  
20

項19. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性の 2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル 10~55 モル%と対称性の 3,3',4,4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル 90~45 モル%とからなる混合物である項17に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

項20. 高分子量のポリイミド前駆体溶液が数平均分子量 10000 以上のポリアミド酸溶液であり、高分子量のポリアミドイミド溶液が数平均分子量 10000 以上のポリアミドイミド溶液である項17に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。  
25

項21. 前記数平均分子量 10000 以上のポリアミド酸溶液が、ビフェニルテト

ラカルボン酸二無水物とジアミノジフェニルエーテルとの略等モル量を有機極性溶媒中で反応して製造される項20に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

項22. 前記数平均分子量10000以上のポリアミドイミド溶液が、トリメリット酸無水物及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる酸無水物と芳香族イソシアネートとの略等モル量を有機極性溶媒中で反応して製造される項20に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

項23. 項17に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物を回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミド系フィルムの製造方法。

項24. 項23に記載の製造方法により製造される、表面抵抗率が $10^7\sim10^{14}\Omega/\square$ であり電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミド系フィルム。

項25. 有機極性溶媒に2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解したナイロン塩型モノマー溶液に、高分子量のポリイミド前駆体溶液又は高分子量のポリアミドイミド溶液を混合して混合溶液を調製し、該混合溶液にカーボンブラックを均一分散させることを特徴する半導電性ポリイミド系前駆体組成物の製造方法。

#### D. 第4発明

また、本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、有機極性溶媒にカーボンブラックを均一に分散させてなるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解させることにより、カーボンブラックの分散性に優れた半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を調製できることを見出した。また、半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を用いて回転成形し続いてイミド化処理することにより、均質な電気抵抗率を有する半導電性無端管状ポリイミドフィルムが得られることを見出した。さらにこれを発展させて本発明（以下、「第4発明」とも呼ぶ）を完成するに至った。

すなわち、第4発明は、以下の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物及びその製造方法、それを用いた半導電性無端管状ポリイミドフィルム及びその製造方

法を提供する。

項26. 有機極性溶媒にカーボンブラックを均一に分散させてなるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解することを特徴とする半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

項27. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 10~55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 90~45 モル%とからなる混合物である項26に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

項28. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性の 2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル 10~55 モル%と対称性の 3,3',4,4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル 90~45 モル%とからなる混合物である項26に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

項29. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの合計量 100 重量部に対し、カーボンブラックが 5~35 重量部程度である項26に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

項30. 項26に記載の製造方法により製造される半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物。

項31. 項30に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

項32. 項31に記載の製造方法により製造される表面抵抗率  $10^7 \sim 10^{14} \Omega/\square$  である、電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

25

### 発明の詳細な記述

以下、本発明を、「A. 第1発明」、「B. 第2発明」、「C. 第3発明」及び「D. 第4発明」に分けて詳細に説明する。

#### A. 第1発明

### A-1. 無端管状ポリイミドフィルム

本発明の無端管状ポリイミドフィルム（以下、「管状P I フィルム」とも呼ぶ）は、特定の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分を成形原料とする。具体的には、本発明の非導電性管状P I フィルムは、特定の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分を成形原料とし、また、本発明の半導電性管状P I フィルムは、上記の成形原料に加え、導電性を付与するために所定量のカーボンブラック（以下、「C B」とも呼ぶ）を原料とする。

#### 芳香族テトラカルボン酸成分

成形原料である芳香族テトラカルボン酸成分としては、非対称性芳香族テトラカルボン酸成分（非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルの少なくとも1種）と対称性芳香族テトラカルボン酸成分（対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルの少なくとも1種）との混合物が用いられる。

非対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ビフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が-CO-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物が挙げられる。

非対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルスルфонテトラカルボン酸等が挙げられる。

本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸エステルとしては、上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとし

では、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のジC<sub>1-3</sub>アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、2, 3, 3', 4' - 5 ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、2, 3, 3', 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステルが好ましく、特に、2, 3, 3', 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

なお、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販されているか又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物1に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくはC<sub>1-3</sub>アルコール等）2（モル比）を反応させる等の公知の方法により容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

また、対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ピフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が-CO-、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物が挙げられる。

対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ペンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルfonylテトラカルボン酸等が挙げられる。

本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸エステルとしては、上記の対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する

2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のC<sub>1-3</sub>アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステル、2, 3, 5, 6 - ベンゼンテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく、特に、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

なお、上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販されているか又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物1に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくはC<sub>1-3</sub>アルコール等）2（モル比）を反応させて容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

非対称性及び対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルの混合比は、非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルが、15~55モル%（好ましくは20~50モル%）程度であり、対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルが、85~45モル%（好ましくは80~50モル%）程度で特定される。特に、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを20~50モル%程度、対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを80~50モル%程度用いるのが好適である。

なお、前記の対称性及び非対称性の芳香族テトラカルボン酸成分を配合することを必須とするのは、次の理由による。対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルのみでは、ポリイミドフィルムが結晶性を発現するため加熱処理中に被膜が粉化してしまいフィルム化することが出来ない。一方、非対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルのみでは、無端管状P I フィルムとして成形

はされるが、得られた該フィルムの降伏強度と弾性率が弱く、回転ベルトとして使用した場合、駆動での応答性が悪いだけでなく、初期の段階でベルト伸びが発生してしまうなどの問題がある。

これに対し、上記混合比からなる芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルを  
5 使用すると、極めて高い製膜性（成形性）が可能であり、しかも高い降伏強度と弾性率を有する半導電性の無端管状P I フィルムが得られる。

また、非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルを添加することによりポリアミド酸分子が曲がって、フレキシブル性が生まれると考えられる。

そして、前記の対称性と非対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル  
10 の共存効果は、両者が前記に示した混合比の場合に最も有効に発揮される。

#### 芳香族ジアミン成分

芳香族ジアミン成分としては、1つの芳香環（ベンゼン核等）上に2個のアミノ基を有する化合物、又は2つ以上の芳香環（ベンゼン核等）が－O－、－S－、  
15 －CO－、－CH<sub>2</sub>－、－SO－、－SO<sub>2</sub>－等の基若しくは単結合で架橋された2個のアミノ基を有する化合物が挙げられる。具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルカルボニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、  
20 1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン等が挙げられる。中でも、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。これらの芳香族ジアミン成分を用いることにより、反応がより円滑に進行すると共に、より強靭かつ高い耐熱性のフィルムを製造することができるからである。

#### 有機極性溶媒

実質的モノマ状態の混合溶液に用いる有機極性溶媒としては、非プロトン系有機極性溶媒が好ましく、例えばN-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と呼ぶ。）、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、  
25 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用される。これらのうちの1種又は2種以上の混合溶媒であってもよい。特に、NMPが好ましい。有機極性溶

媒の使用量は、原料の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量 100 重量部に対し、65～300 重量部程度（好ましくは、80～230 重量部程度、更に好ましくは、100～200 重量部程度）になるように決めればよい。

#### カーボンブラック（CB）

5 本発明の半導電性管状 P I フィルムを製造するにあたり、上記した各成分に加え、電気抵抗特性付与のために CB 粉体が使用される。カーボンブラックが用いられる理由は、他の一般に知られている金属や金属酸化物の導電材と比較して調製されたモノマ混合溶液との混合分散性と安定性（混合分散後の経時変化）に優れ、且つ重縮合反応への悪影響がないことによる。

10 この CB 粉体は、その製造原料（天然ガス、アセチレンガス、コールタール等）と製造条件（燃焼条件）とによって種々の物性（電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、pH 値、DBP 吸油量等）を有したものがある。ストラクチャーの発達した導電指標の高いものは（これはアセチレンガスを原料として製造した CB 粉体に多い）、比較的少量の充填量で所定の電気抵抗が得られるが、混合分散性はあまり良くない。導電指標は高くないが、pH 値が低い酸化処理した CB 粉体、揮発分を多く含有する CB 粉体は、所定の電気抵抗に対して比較的多くの充填が必要となるが、混合分散性と貯蔵安定性に優れ、そして均質な電気抵抗を持つベルトが得られやすい。

この導電性 CB 粉体は、通常平均粒子径が 15～65 nm 程度であり、特にカラー 20 プリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等に用いる場合、平均粒子径 20～40 nm 程度のものが好適である。

25 例えば、チャンネルブラック、酸化処理したファーネスブラック等が挙げられる。具体的には、デグサ社製のスペシャルブラック 4（pH3、揮発分 14%、粒子径 25 nm）やスペシャルブラック 5（pH3、揮発分 15%、粒子径 20 nm）などが例示される。

添加される CB 粉体の量は、実質的モノマ状態の混合溶液の成形原料である芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量 100 重量部に対し、1～35 重量部程度（好ましくは 5～25 重量部程度）用いるのが好ましい。

ここで CB 粉体を上記の範囲で用いるのは、フィルムに半導電領域にある体積

抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (VR) 及び表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ ) (SR) を付与するためである。なお、下限が 1 重量部程度以上であるのは十分な導電性を得るためにこの程度の量が必要であるためであり、上限が 35 重量部程度以下であるのは、より低い抵抗を発現するとともに、成形性を維持しフィルム自身の物性の低下を防ぐためである。

#### モノマ混合溶液の調製

芳香族テトラカルボン酸成分、芳香族ジアミン成分及び有機極性溶媒の所定量を混合して、成形用の実質的モノマ状態の混合溶液（以下、「モノマ混合溶液」とも呼ぶ）が調製される。本発明の非導電性管状PIフィルムと半導電管状PIフィルムとは、CB粉体の有無だけの差で、成形原料となるモノマ混合溶液は、両者同じ条件で調製される。その調製手順には特に制限はない。これは、本発明で用いられる芳香族テトラカルボン酸成分は、反応性の高い芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いる場合と異なり、低温（例えば 30～40℃以下）でジアミン成分とは実質的に反応しないためであり、モノマ混合溶液を調製する上で有利な点の一つでもある。

モノマ混合溶液は、上述した芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の略等モル量の反応比で有機極性溶媒に混合、溶解して調製される。これらの成分はモノマであるため有機極性溶剤に溶解しやすく、高濃度で均一に溶解させることができ、得られる溶液は実質的にモノマの状態で保持することができる。

本発明は、該モノマ状態の混合溶液を成形原料として使用するものである。

尚、ここで略等モル量とは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との重縮合反応が円滑に進行し、所定の高分子量のポリイミドが得られる反応比を意味する。また、該実質的モノマ状態とは、混合溶液中において各成分のほとんどがモノマの状態にあると言う意味であるが、本発明に悪影響を与えない範囲でオリゴマー程度の低分子重縮合反応物が少量含有していてもよい。

また、有機極性溶媒の使用量は、原料の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量 100 重量部に対し、65～300 重量部程度（好ましくは、80～230 重量部程度、更に好ましくは、100～200 重量部程度）になるように決めればよい。製造される実質的モノマ状態の混合溶液は、上記有機極性溶媒に溶解し

やすい為、使用する溶媒の量を極力低減できるというメリットがある。

以下、モノマ混合溶液の調製方法を例示する。

第1例として、まず、前記した所定モル%の対称性及び非対称性の芳香族テトラカルボン酸成分を有機極性溶媒に混合し溶解させる。この溶液に、芳香族テトラカルボン酸成分に対し略等モルの芳香族ジアミン成分を攪拌しながら添加し、均一溶解して成形用のモノマ混合溶液とする。

第2例として、前記の所定量の対称性芳香族テトラカルボン酸成分とこれと略等モルの芳香族ジアミン成分からなる溶液と、所定量の非対称性芳香族テトラカルボン酸成分とこれと略等モルの芳香族ジアミン成分からなる溶液を、各々別個に調製する。この各々の溶液を、2種の芳香族テトラカルボン酸成分が所定のモル%になるように混合して、成形用のモノマ混合溶液とする。

第3例として、有機極性溶媒中に各々所定量の対称性及び非対称性の芳香族テトラカルボン酸成分、並びに芳香族ジアミン成分を同時に添加して、均一なモノマ混合溶液を調製する。

本発明のモノマ混合溶液における不揮発分濃度は、従来のポリアミド酸溶液がせいぜい25重量%までであるのに対して、45重量%程度（特に30～45重量%程度）まで高濃度溶液とすることができます。なお、本明細書で用いる「不揮発分濃度」とは、実施例に記載の方法により測定された濃度を意味する。高濃度のモノマ混合溶液を用いることにより、重合反応が迅速に進行し成形時間の短縮が図れる。また、容易に膜厚のあるフィルムを製造することができ、使用する溶媒の量が少ないためコストが抑えられ溶媒の蒸発除去が簡便になる。

なお、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、上記モノマ混合溶液中にイミダゾール系化合物（2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール）、界面活性剤（フッ素系界面活性剤等）等の添加剤を加えてもよい。

また、半導電管状P I フィルムの製造には、モノマ混合溶液に、カーボンブラックが分散された半導電性のモノマ混合溶液を用いる。モノマ混合溶液へのCB粉体の混合方法は、攪拌等の公知の方法を用いればよく特に制限はない。この攪

拌の場合、ポールミルを使うのが良く、これによりCBが均一に分散された成形用の半導電性モノマ混合溶液が得られる。

カーボンブラックの使用量は、上述した様に、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し1～35重量部、好ましくは5  
5～25重量部が用いられる。

#### A-2. 無端管状ポリイミドフィルムの製造方法

次に、前記調製されたモノマ混合溶液又は半導電性のモノマ混合溶液を使った管状PIフィルムの成形手段について説明する。以下、モノマ混合溶液を用いた成形手段について説明するが、半導電性のモノマ混合溶液を用いた成形手段も同様にして実施できる。  
10

この成形手段は、回転ドラムを使う回転成形方法が採用される。まずモノマ混合溶液を回転ドラムの内面に注入し、内面全体に均一に流延する。

注入・流延の方法は、例えば停止している回転ドラムに、最終フィルム厚さを得るに相当する量のモノマ混合溶液を注入した後、遠心力が働く速度にまで徐々に回転速度を上げて、遠心力でもって内面全体に均一に流延する。或いは注入・  
15 流延は遠心力を使わなくてもできる。例えば、横長のスリット状のノズルを回転ドラム内面に配置し、該ドラムをゆっくりと回転しつつ、(その回転速度よりも速い速度で)該ノズルも回転する。そして成形用のモノマ混合溶液を該ノズルから該ドラム内面に向って全体に均一に噴射する方法である。該ドラムは、回転ローラ上に載置し、該ローラの回転により間接的に回転が行われる。  
20

また加熱は、該ドラムの周囲に例えば遠赤外線ヒータ等の熱源が配置され外側からの間接加熱が行われる。また該ドラムの大きさは、所望する半導電管状PIフィルムの大きさにより決まる。

加熱は、ドラム内面を徐々に昇温し、まず100～190℃程度、好ましくは110℃  
25～130℃程度に到達せしめる(第1加熱段階)。昇温速度は、例えば、1～2℃/min程度であればよい。上記の温度で30～120分維持し、およそ半分以上の溶剤を揮発させて自己支持性のある管状フィルムを成形する。イミド化を行うためには280℃以上の温度まで達する必要があるが、最初からこのような高温で加熱するとポリイミドが高い結晶化を発現し、CBの分散状態に影響を与えるだけでなく、

強靭な被膜が形成されないなどの問題がある。そのため、第1加熱段階として、せいぜい上限温度を190℃程度に抑え、この温度で重縮合反応を終了させて強靭な管状PIフィルムを得る。

この段階が終了したら次に第2加熱段階としてイミド化を完結するため加熱を5行うが、その温度は280～400℃程度（好ましくは300～380℃程度）である。この場合も、第1加熱段階の温度から一挙にこの温度に到達するのではなく、徐々に昇温して、その温度に達するようにするのが良い。

なお、第2加熱段階は、無端管状フィルムを回転ドラムの内面に付着したまま行っても良いし、第1加熱段階を終わったら、回転ドラムから無端管状フィルム10を剥離し、取出して別途イミド化のための加熱手段に供して、280～400℃に加熱してもよい。このイミド化の所用時間は、通常約2～3時間程度である。従って、第1及び第2加熱段階の全工程の所要時間は、通常4～7時間程度となる。

かくして本発明の非導電性（又は半導電性）PIフィルムが製造される。このフィルムの厚みは特に限定はないが、通常30～200μm程度、好ましくは60～120μm程度である。特に、電子写真方式の中間転写ベルトとして用いる場合は、75～100μm程度が好ましい。

半導電性PIフィルムの場合、このフィルムの半導電性は、体積抵抗率（Ω・cm）（VR）と表面抵抗率（Ω/□）（SR）との両立によって決まる電気抵抗特性であり、この特性は、CB粉体の混合分散により付与される。そしてこの抵抗率の範囲は、基本的には該CB粉体の混合量によって自由に変えられる。本発明のフィルムにおける抵抗率の範囲としては、VR：10<sup>2</sup>～10<sup>14</sup>、SR：10<sup>3</sup>～10<sup>15</sup>であり、好ましい範囲としては、VR：10<sup>6</sup>～10<sup>13</sup>、SR：10<sup>7</sup>～10<sup>14</sup>が例示できる。これらの抵抗率の範囲は、上述のCB粉体の配合量を採用することにより容易に達成することができる。なお、本発明のフィルム中におけるCBの含有量は、通常5～25重量%程度、好ましくは8～20重量%程度となる。

本発明の半導電性PIフィルムは、極めて均質な電気抵抗率を有している。すなわち、本発明の半導電性PIフィルムは、表面抵抗率SR及び体積抵抗率VRの対数換算値のバラツキが小さいという特徴を有し、フィルム内全測定点における

るそれぞれの対数換算値の標準偏差が 0.2 以内、好ましくは、0.15 以下である。また、フィルム表面と裏面の表面抵抗率（対数換算値）の差が小さいという特徴を有し、その差は 0.4 以内、好ましくは 0.2 以内である。さらに、表面抵抗率の対数換算値 LogSR から体積抵抗率の対数換算値 LogVR を引いた値が、1.0～3.0、  
5 好ましくは 1.5～3.0 と高い値に維持できるという特徴を備えている。

本発明の半導電性 P I フィルムはその優れた電気抵抗特性等の機能によって、その用途は多岐にわたる。例えば、帯電特性を必要とする重要な用途として、カラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等が挙げられる。該ベルトとして必要な半導電性（抵抗率）は、例えば VR  $10^9$ ～ $10^{12}$ 、SR  $10^{10}$ ～ $10^{13}$  であり、本発明の半導電性無端管状 P I フィルムを好適に用いることができる。  
10

また、本発明の非導電性又は半導電性 P I フィルムは、ベルトとしての性能に優れ、高い降伏強度 ( $\sigma_y$ ) 及び破断強度 ( $\sigma_{cr}$ ) を有している。降伏強度 ( $\sigma_y$ ) は、 $120 \text{ MPa}$  以上、特に  $120$ ～ $160 \text{ MPa}$  であり、破断強度と降伏強度の比 ( $\sigma_{cr}/\sigma_y$ ) は、 $1.10$  以上、特に  $1.10$ ～ $1.35$  程度である。  
15

## B. 第2発明

本発明の半導電性無端管状ポリイミドフィルム（以下、「半導電性管状 P I フィルム」とも呼ぶ）は、芳香族アミド酸オリゴマー、導電性カーボンブラック（以下、「CB」とも呼ぶ）及び有機極性溶媒を含む半導電性芳香族アミド酸組成物を、  
20 回転成形してイミド化処理することにより製造される。

### B-1. 半導電性芳香族アミド酸組成物

本発明の半導電性芳香族アミド酸組成物は、有機極性溶媒中で、2種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンとの略等モル量を、一部縮重合反応して芳香族アミド酸オリゴマー（数平均分子量 1000～7000 程度の芳香族アミド酸）溶液とし、これと導電性カーボンブラック粉体とを均一混合して調製される。  
25

#### （1）芳香族テトラカルボン酸成分

成形原料である2種以上の芳香族テトラカルボン酸成分としては、非対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体の少なくとも1種と対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体の少なくとも1種との混合物が用いられる。

非対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体

本発明において非対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体としては、非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物又は非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）が挙げられる。

5 ここで、非対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ビフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物が挙げられる。

10 非対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ジフェニルスルфонテトラカルボン酸等が挙げられる。

15 本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸の二無水物が挙げることができ、具体的には上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸において芳香環上の隣接するカルボキシル基同士で2個の酸無水物を形成している化合物が挙げられる。中でも、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等が好ましく、特に2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく使用される。

20 本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）としては、上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

25 上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとし

では、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のジC<sub>1-3</sub>アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、2, 3, 3', 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、2, 3, 3', 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステルが好ましく、特に、2, 3, 3', 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

なお、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販されているか又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物1に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくはC<sub>1-3</sub>アルコール等）2（モル比）を反応させる等の公知の方法により容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

15 対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体

本発明において対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体としては、対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物又は対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）が挙げられる。

ここで、対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ピフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が-CO-、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物が挙げられる。

対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルメタンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸等が挙げられる。

本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、上記対称性芳香族テトラカルボン酸の二無水物を挙げることができ、具体的には上記の対称性芳香族テトラカルボン酸において隣接するカルボキシル基同士で2個の酸無水物を形成する化合物が挙げられる。中でも1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく、特に3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく使用される。これは得られるフィルムの強度形成上等の点で好ましく作用するからである。

本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）としては、上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のC<sub>1-3</sub>アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステル、2, 3, 5, 6-ベンゼンテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく、特に、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、が好ましく使用される。

なお、上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販されているか又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物1に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくはC<sub>1-3</sub>アルコール等）2（モル比）を反応させて容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハ

ーフエステル) が製造される。

### 混合比

非対称性及び対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体の混合比は、非対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体が 10~55 モル% (好ましくは 15~55 モル%、より好ましくは 20~50 モル%) 程度であり、対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体が 90~45 モル% (好ましくは 85~45 モル%、より好ましくは 80~50 モル%) 程度で特定される。特に、非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物を 20~50 モル% 程度、対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物を 80~50 モル% 程度用いるのが好適である。

なお、前記の対称性及び非対称性の芳香族テトラカルボン酸成分を配合することを必須とするのは、次の理由による。対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体のみでは、ポリイミドフィルムが結晶性を発現するため加熱処理中に被膜が粉化してしまいフィルム化することが出来ない。一方、非対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体のみでは、無端管状 P I フィルムとして成形はされるが、得られた該フィルムの降伏強度と弾性率が弱く、回転ベルトとして使用した場合、駆動での応答性が悪いだけでなく、初期の段階でベルト伸びが発生してしまうなどの問題がある。

これに対し、上記混合比からなる芳香族テトラカルボン酸誘導体を使用すると、極めて高い製膜性 (成形性) が可能であり、しかも高い降伏強度と弾性率を有する半導電性の無端管状 P I フィルムが得られる。

また、非対称性芳香族テトラカルボン酸誘導体を添加することによりポリアミド酸分子が曲がって、フレキシブル性が生まれると考えられる。

そして、前記の対称性と非対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体の共存効果は、両者が前記に示した混合比の場合に最も有効に発揮される。

### 25 (2) 芳香族ジアミン

芳香族ジアミンとしては、1つの芳香環 (ベンゼン核等) 上に2個のアミノ基を有する化合物、又は2つ以上の芳香環 (ベンゼン核等) が-O-、-S-、-CO-、-CH<sub>2</sub>-、-SO-、-SO<sub>2</sub>- 等の基若しくは単結合で架橋された2個のアミノ基を有する化合物が挙げられる。具体的には、例えば、p-フェニレ

ンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルカルボニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等が挙げられる。中でも、4, 5 4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。これらの芳香族ジアミンを用いることにより、反応がより円滑に進行すると共に、より強靭かつ高い耐熱性のフィルムを製造することができるからである。

### (3) 有機極性溶媒

用いる有機極性溶媒としては、非プロトン系有機極性溶媒が好ましく、例えば 10 N-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」と呼ぶ。)、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用される。これらのうちの1種又は2種以上の混合溶媒であってもよい。特に、NMPが好ましい。有機極性溶媒の使用量は、原料の芳香族 15 テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンの合計量100重量部に対し、100~300重量部程度(好ましくは、150~250重量部程度)になるように決めればよい。製造される芳香族アミド酸オリゴマーは、上記有機極性溶媒に比較的溶解しやすい為、使用する溶媒の量を極力低減できるというメリットがある。

### (4) 芳香族アミド酸オリゴマー溶液の調製

20 上記の2種以上の混合芳香族テトラカルボン酸成分及び有機ジアミン成分を有機極性溶媒中で一部を縮重合反応して、芳香族アミド酸オリゴマー(数平均分子量1000~7000程度)を調製する方法を、以下例示する。

第1の芳香族アミド酸オリゴマーの調製方法として、2種以上の芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの略等モル量を有機極性溶媒中80℃程度以下の温度で重縮合反応することにより、芳香族アミド酸オリゴマー(数平均分子量1000~7000程度)を製造することができる。

具体的には、非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物15~55モル%(好ましくは20~50モル%)程度と対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物85~45モル%(好ましくは80~50モル%)程度とからなる混合物を縮重合反応に供する。有機

極性溶媒は上述のものが採用され、特にNMPが好ましい。

反応温度を80℃程度以下としたのは、芳香族アミド酸オリゴマーを形成するときにイミド化反応が起こるのを抑制するためである。より好ましい反応温度は30～70℃である。反応温度が80℃を越えると、イミド化反応によってポリ5イミドが形成され易くなるので好ましくない。反応時間は、反応温度等により変化するが、通常数時間～72時間程度である。

なお、芳香族アミド酸オリゴマーの分子量の調節は、公知のいずれの方法を用いても構わない。例えば、芳香族テトラカルボン酸成分／芳香族ジアミンのモル比を0.5～0.95で重合して所定の分子量の芳香族アミド酸オリゴマーを形成した後で、必要に応じて芳香族テトラカルボン酸成分／芳香族ジアミンが略等モルになるように芳香族テトラカルボン酸成分を添加する方法（特公平1-22290号公報参照）や、芳香族テトラカルボン酸成分／芳香族ジアミンを略等モルで反応するに際して、水のような高分子量化を抑制する化合物を所定量共存させる方法（特公平2-3820号公報参照）等により、好適に行うことができる。

15 第2の芳香族アミド酸オリゴマーの調製方法として、2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を、有機極性溶媒中90～120℃程度の温度で縮重合反応することにより、芳香族アミド酸オリゴマー（数平均分子量1000～7000程度）を製造することができる。

具体的には、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル15～55モル%（好ましくは20～50モル%）程度と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル85～45モル%（好ましくは80～50モル%）程度とからなる混合物を縮重合反応に供する。有機極性溶媒は上述のものが採用され、特にNMPが好ましい。

所望の分子量を有する芳香族アミド酸オリゴマーを調整するためには、その反応温度と反応時間が密接に関連する。加熱温度は、通常90～120℃程度であればよいが、反応温度が高温域にある場合は、イミド体の生成量（イミド化率）や高分子量化を抑えるために反応時間を短くするのが好ましい。また、加熱処理は、所定温度まで徐々に昇温していき、所定温度で1～3時間程度反応させて、その後冷却すればよい。例えば、1時間～4時間程度かけて90～120℃程度に昇温し、同温度で30分～2時間程度反応させて冷却すればよい。

上記第1及び第2の調製方法において、略等モル量とは、所定のオリゴマー程度の芳香族アミド酸を調製でき、ひいては目的とする半導電性管状P I フィルムが得られる反応比を意味する。なお、両成分を有機極性溶媒に均一に溶解させる場合に、必要に応じ加熱（例えば、40～70℃程度）してもよい。

5 上記第1及び第2の調製方法により芳香族アミド酸オリゴマー溶液が調製されるが、その数平均分子量 ( $M_n$ ) は、1000～7000程度（好ましくは3000～7000程度）に調製される。この範囲に特定する意義は、数平均分子量が1000以下（すなわち、モノマー、バイマー程度）では導電特性への効果が得られないからであり、数平均分子量が7000以上ではオリゴマーの溶解度が極度に低下するため溶液が  
10 10 ゲル化するなどして使用できなくなってしまうからである（例えば、比較例B-1を参照）。なお、数平均分子量は、例えば、実施例に記載の方法により測定する  
15 ことができる。

本発明の数平均分子量 ( $M_n$ ) が1000～7000程度に調製された芳香族アミド酸オリゴマーは、通常は重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が  
15 2以下である。

この加熱処理により製造される芳香族アミド酸オリゴマー溶液は、主成分は芳香族アミド酸オリゴマーであるが、その一部がさらに反応が進行したイミド化されたもの等を含有していてもよい。しかし、芳香族アミド酸オリゴマー中のイミド体の生成率（イミド化率）は、30%以下、好ましくは25%以下、特に20%以下  
20 であることが好ましい。なお、副生するイミド体の生成量（イミド化率）は、例えば、実施例に記載の方法により測定することができる。

また、芳香族アミド酸オリゴマー溶液中の不揮発分濃度を、30～45重量%程度の高い濃度に調製することができる。このように高い不揮発分濃度に調製できるのは、高分子量化していないオリゴマーであるために溶媒に溶解しやすいからである。そのため、容易に膜厚のあるフィルムを製造することができ、使用する溶媒の量が少ないためコストが抑えられ溶媒の蒸発除去が簡便になる。なお、本明細書で用いる「不揮発分濃度」とは、実施例B-1に記載の方法により測定された濃度を意味する。

#### （5）半導電性芳香族アミド酸組成物の調製

かくして得られる芳香族アミド酸オリゴマー溶液は、導電性CB粉体と均一に混合されて、半導電性芳香族アミド組成物が調製される。

電気抵抗特性付与のためにCB粉体が使用される理由は、他の一般に知られている金属や金属酸化物の導電材と比較して) 調製されたモノマ混合溶液との混合分散性と安定性(混合分散後の経時変化)に優れ、且つ重縮合反応への悪影響がないことによる。

このCB粉体は、その製造原料(天然ガス、アセチレンガス、コールタール等)と製造条件(燃焼条件)とによって種々の物性(電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、pH値、DBP吸油量等)を有したものがある。可能なかぎり少量の混合分散でもって、所望する電気抵抗がバラツクことなく、安定して得られ易いものを選ぶのが良い。

この導電性CB粉体は、通常平均粒子径が15~65nm程度であり、特にカラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等に用いる場合、平均粒子径20~40nm程度のものが好適である。

15 例えば、チャンネルブラック、酸化処理したファーネスブラック等が挙げられる。具体的には、デグサ社製のスペシャルブラック4(pH3、揮発分14%、粒子径25nm)やスペシャルブラック5(pH3、揮発分15%、粒子径20nm)などが例示される。

CB粉体を芳香族アミド酸オリゴマー溶液に混合する方法は、CB粉体が芳香族アミド酸オリゴマー溶液中に均一に混合、分散される方法であれば特に制限はない。例えば、ボールミル、サンドミル、超音波ミル等が用いられる。

添加されるCB粉体の量は、芳香族アミド酸オリゴマーの原料である芳香族テトラカルボン酸成分と有機ジアミンの合計量100重量部に対し、3~30重量部程度(好ましくは10~25重量部程度)用いるのが好ましい。

25 ここでCB粉体を上記の範囲で用いるのは、フィルムに半導電領域にある体積抵抗率(VR)及び表面抵抗率(SR)を付与するためである。なお、下限が3重量部程度以上であるのは十分な導電性を得るためににはこの程度の量が必要であるためであり、上限が30重量部程度以下であるのは、より低い抵抗を発現するとともに、成形性を維持しフィルム自身の物性の低下を防ぐためである。

半導電性芳香族アミド酸組成物における不揮発分濃度は、30～45 重量%程度であり、該不揮発分中のCB粉体の濃度は 3～25 重量%程度（好ましくは 10～20 重量%程度）、芳香族アミド酸オリゴマー由来の不揮発分の濃度は 75～97 重量%程度（好ましくは 80～90 重量%程度）含有する。

5 なお、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、上記組成物中にイミダゾール系化合物（2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール）、界面活性剤（フッ素系界面活性剤等）等の添加剤を加えてもよい。かくしてCB粉体が均一に分散された成形用の半導電性芳香族アミド酸組成物  
10 が製造される。

#### B-2. 半導電性無端管状ポリイミドフィルム

次に、前記調製された半導電性芳香族アミド酸組成物を使った半導電性無端管状ポリイミドフィルムの成形手段について説明する。

この成形手段は、回転ドラムを使う回転成形方法が採用される。まず半導電性芳香族アミド酸組成物を回転ドラムの内面に注入し、内面全体に均一に流延する。

注入・流延の方法は、例えば停止している回転ドラムに、最終フィルム厚さを得るに相当する量の半導電性芳香族アミド酸組成物を注入した後、遠心力が働く速度にまで徐々に回転速度を上げて、遠心力でもって内面全体に均一に流延する。或いは注入・流延は遠心力を使わなくてもできる。例えば、横長のスリット状の  
20 ノズルを回転ドラム内面に配置し、該ドラムをゆっくりと回転しつつ、（その回転速度よりも速い速度で）該ノズルも回転する。そして成形用の半導電性芳香族アミド酸組成物を該ノズルから該ドラム内面に向って全体に均一に噴射する方法である。

尚、いずれの方法も回転ドラムは、内面が鏡面仕上げされ、両端縁には、液モレ防止のためのバリヤーが周設される。該ドラムは、回転ローラ上に載置し、該ローラの回転により間接的に回転が行われる。

また加熱は、該ドラムの周囲に例えば遠赤外線ヒータ等の熱源が配置され外側からの間接加熱が行われる。また該ドラムの大きさは、所望する半導電管状P-I フィルムの大きさにより決まる。

加熱は、ドラム内面を徐々に昇温し、まず100～190℃程度、好ましくは110℃～130℃程度に到達せしめる(第1加熱段階)。昇温速度は、例えば、1～2℃/min程度であればよい。上記の温度で1～2時間維持し、およそ半分以上の溶剤を揮発させて自己支持性のある管状フィルムを成形する。イミド化を行うためには5 280℃以上の温度まで達する必要があるが、最初からこのような高温で加熱するとポリイミドが高い結晶化を発現し、CBの分散状態に影響を与えるだけでなく、強靭な被膜が形成されないなどの問題がある。そのため、第1加熱段階として、せいぜい上限温度を190℃程度に押え、この温度で重縮合反応を終了させて強靭な管状PIフィルムを得る。

10 この段階が終了したら次に第2段階加熱としてイミド化を完結するため加熱を行うが、その温度は280～400℃程度(好ましくは300～380℃程度)である。この場合も、第1段階加熱温度から一挙にこの温度に到達するのではなく、徐々に昇温して、その温度に達するようにするのが良い。

なお、第2段階加熱は、無端管状フィルムを回転ドラムの内面に付着したまま15 行っても良いし、第1加熱段階を終わったら、回転ドラムから無端管状フィルムを剥離し、取出して別途イミド化のための加熱手段に供して、280～400℃に加熱してもよい。このイミド化の所用時間は、通常約2～3時間程度である。従って、第1及び第2加熱段階の全工程の所要時間は、通常4～7時間程度となる。

かくして本発明の半導電性無端管状PIフィルムが製造される。このフィルム20 の厚みは特に限定はないが、通常50～150μm程度、好ましくは60～120μm程度である。特に、電子写真方式の中間転写ベルトとして用いる場合は、75～100μm程度が好ましい。

このフィルムの半導電性は、体積抵抗率(Ω・cm)(以下、「VR」と呼ぶ。)と表面抵抗率(Ω/□)(以下、「SR」と呼ぶ。)との両立によって決まる電気抵抗特性であり、この特性は、CB粉体の混合分散により付与される。そしてこの抵抗率の範囲は、基本的には該CB粉体の混合量によって自由に変えられる。本25 発明のフィルムにおける抵抗率の範囲としては、VR:10<sup>2</sup>～10<sup>14</sup>、SR:10<sup>3</sup>～10<sup>15</sup>であり、好ましい範囲としては、VR:10<sup>6</sup>～10<sup>13</sup>、SR:10<sup>7</sup>～10<sup>14</sup>が例示できる。これらの抵抗率の範囲は、上述のCB粉体の配合量

を採用することにより容易に達成することができる。なお、本発明のフィルム中におけるCBの含有量は、通常3~25重量%程度、好ましくは10~20重量%程度となる。

本発明の半導電性PIフィルムは、極めて均質な電気抵抗率を有している。す  
5 なわち、本発明の半導電性PIフィルムは、表面抵抗率SR及び体積抵抗率VR  
の対数換算値のバラツキが小さいという特徴を有し、フィルム内全測定点におけるそれぞれの対数換算値の標準偏差が0.2以内、好ましくは、0.15以内である。  
また、フィルム表面と裏面の表面抵抗率（対数換算値）の差が小さいという特徴  
を有し、その差は0.4以内、好ましくは0.2以内である。さらに、表面抵抗率の  
10 対数換算値LogSRから体積抵抗率の対数換算値LogVRを引いた値が、1.0~3.0、  
好ましくは1.3~3.0と高い値に維持できるという特徴を備えている。

本発明のPIフィルムが上記の優れた電気的特性を有するのは、該フィルムの  
製造工程で、「芳香族アミド酸オリゴマー」とCB粉体とが混合された半導電性芳  
香族アミド酸組成物を採用しているためであると考えられる。すなわち、該組成  
15 物ではCB粉体が芳香族アミド酸オリゴマー中に均一に分散しているが、フィル  
ム製造工程においてその均一分散性を保持したま高分子量化することができるた  
め、本発明のPIフィルムには優れた特性が付与されたと考えられる。

本発明のPIフィルムはその優れた電気抵抗特性等の機能によって、その用途  
は多岐にわたる。例えば、帯電特性を必要とする重要な用途として、カラープリ  
20 ンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等が挙げられる。  
該ベルトとして必要な半導電性（抵抗率）は、例えばVR $10^9\sim10^{12}$ 、SR $10^{10}\sim10^{13}$ であり、本発明の半導電性無端管状PIフィルムを好適に用い  
ることができる。

また、本発明の半導電性PIフィルムは、ベルトとしての性能に優れ、高い降  
25 伏強度（ $\sigma_y$ ）及び破断強度（ $\sigma_{cr}$ ）を有している。降伏強度（ $\sigma_y$ ）は、120  
MPa以上、特に120~160MPaであり、破断強度と降伏強度の比（ $\sigma_{cr}$   
 $/\sigma_y$ ）は、1.10以上、特に1.10~1.35程度である。

### C. 第3発明

本発明の半導電性無端管状ポリイミド系フィルム（以下、「半導電性管状PI系

「フィルム」とも呼ぶ)は、半導電性ポリイミド系前駆体組成物(以下、「半導電性P I前駆体組成物」とも呼ぶ)を用いて回転成形し加熱処理(イミド化)することにより製造される。

### C-1. 半導電性ポリイミド系前駆体組成物

5 本発明の半導電性ポリイミド系前駆体組成物は、有機極性溶媒に2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解したナイロン塩型モノマー溶液に、高分子量のポリイミド前駆体溶液又は高分子量のポリアミドイミド溶液を混合して混合溶液を調製し、該混合溶液にカーボンプラック(以下、「CB」とも呼ぶ)を均一分散させて製造される。

10 (1) 芳香族テトラカルボン酸ジエステル(ハーフエステル)

成形原料である2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルとしては、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルの少なくとも1種と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルの少なくとも1種との混合物が用いられる。

本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルについて、  
15 以下説明する。

ここで、非対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環(ベンゼン核、ナフタレン核、ピフェニル核、アントラセン核等)に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環(ベンゼン核等)が $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物が挙げられる。

非対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ピフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルスルファンテトラカルボン酸等が挙げられる。

本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル(ハーフエステル)としては、上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルを挙げることができ、具体的には、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボ

キシリル基のうち 2 個のカルボキシリル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する 2 個のカルボキシリル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける 2 個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等の C<sub>1-3</sub> アルキルエステル (特に、ジメチルエステル) が挙げられる。

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルのうち、2, 3, 3', 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、2, 3, 3', 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステルが好ましく、特に、2, 3, 3', 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

なお、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販されているか又は公知の方法により製造される。例えば、対応する非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物 1 に対し、対応するアルコール (低級アルコール、好ましくは C<sub>1-3</sub> アルコール等) 2 (モル比) を反応させて容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシリル基を有するジエステル (ハーフエステル) が製造される。

次に、本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルについて、以下説明する。

ここで、対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環 (ベンゼン核、ナフタレン核、ピフェニル核、アントラセン核等) に 4 個のカルボキシリル基が点対称な位置に結合した化合物、或いは 2 個の単環芳香環 (ベンゼン核等) が -CO-、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>- 等の基又は単結合で架橋された化合物に 4 個のカルボキシリル基が点対称な位置に結合した化合物が挙げられる。

対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルメタンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルフォン

テトラカルボン酸等が挙げられる。

本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）としては、上記の対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記対称性芳香族テトラカルボン酸の  
5 4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、  
10 ジプロピルエステル等のC<sub>1-3</sub>アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステル、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸ジメチルエステル、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸ジエチルエステルが好ましく、特に、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

なお、上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販されているか又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物1に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくはC<sub>1-3</sub>アルコール等）2（モル比）を反応させる等の公知の方法により容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

25 非対称性及び対称性の芳香族テトラカルボン酸ジエステルの混合比は、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルが10～50モル%（好ましくは20～40モル%）程度であり、対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルが90～50モル%（好ましくは80～60モル%）程度で特定される。特に、非対称性及テトラカルボン酸ジエステルを20～30モル%程度、対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを

70～80 モル%程度用いるのが好適である。

なお、前記の対称性及び非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを配合することを必須とするのは、次の理由による。対称性の芳香族テトラカルボン酸ジエステルのみでは、ポリイミドフィルムが結晶性を発現するため加熱処理中に被膜が粉化してしまいフィルム化することが出来ない。一方、非対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体のみでは、無端管状P I フィルムとして成形はされるが、得られた該フィルムの降伏強度と弾性率が弱く、回転ベルトとして使用した場合、駆動での応答性が悪いだけでなく、初期の段階でベルト伸びが発生してしまうなどの問題がある。

これに対し、混合芳香族テトラカルボン酸ジエステルを使用すると、極めて高い製膜性（成形性）が可能であり、しかも高い降伏強度と弾性率を有する半導電性の無端管状P I フィルムが得られる。

また、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを添加することによりポリアミド酸分子が曲がって、フレキシブル性が生まれると考えられる。

そして、前記の対称性と非対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体の共存効果は、両者が前記に示した混合比の場合に最も有効に発揮される。

### (2) 芳香族ジアミン

芳香族ジアミンとしては、1つの芳香環（ベンゼン核等）上に2個のアミノ基を有する化合物、又は2つ以上の芳香環（ベンゼン核等）が—O—、—S—、—CO—、—CH<sub>2</sub>—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—等の基若しくは単結合で架橋された2個のアミノ基を有する化合物が挙げられる。具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルカルボニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン等が挙げられる。中でも、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。これらの芳香族ジアミンを用いることにより、反応がより円滑に進行すると共に、より強靭かつ高い耐熱性のフィルムを製造することができるからである。

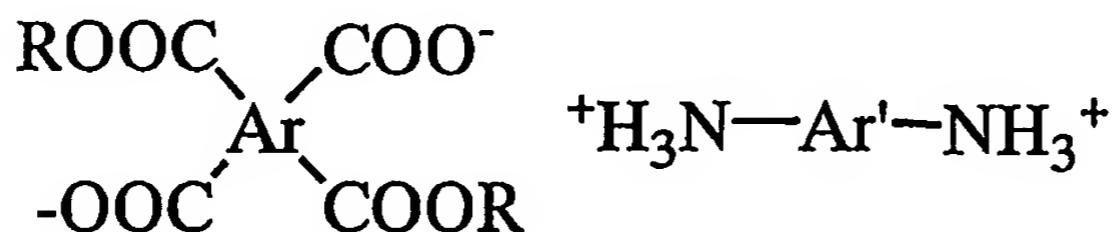
### (3) ナイロン塩型モノマー溶液

上記の2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの略等モル量を有機極性溶媒中に均一に溶解して、ナイロン塩型モノマー溶液が調製される。なお、両成分を有機極性溶媒に均一に溶解させる場合に、必要に応じ加熱（例えば、40～70℃程度）してもよい。両性分は、攪拌等の公知の混合方法を用いて有機極性溶媒に溶解させればよい。

用いる有機極性溶媒としては、非プロトン系有機極性溶媒が好ましく、例えばN-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と呼ぶ。）、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用される。これらのうちの1種又は2種以上の混合溶媒であってもよい。特に、NMPが好ましい。有機極性溶媒の使用量は、原料の2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの合計量100重量部に対し、100～300重量部程度（好ましくは、120～200重量部程度）になるように決めればよい。

上記のナイロン塩型モノマー溶液は、例えば、有機極性溶媒中で芳香族テトラカルボン酸ジエステルのカルボン酸イオンと芳香族ジアミンのアンモニウムイオンのイオン対が、実質的モノマー状態をとっていると考えられる（例えば下記式を参照）。また、実質的モノマー状態であるため上記の有機極性溶媒に極めて溶解しやすく、使用する溶媒の量を極力低減できるというメリットがある。

20



（式中、Arは芳香族テトラカルボン酸から2つのカルボキシル基と2つのエステル基を除いた4価の基、Ar'は芳香族ジアミンから2つのアミノ基を除いた2価の基、Rはアルキル基を表す。）

25 （4）高分子量ポリイミド前駆体溶液又は高分子量ポリアミドイミド溶液

高分子量ポリイミド前駆体溶液としては、数平均分子量10000以上のポリアミド酸溶液が用いられ、高分子量ポリアミドイミド溶液としては、数平均分子量

10000 以上のポリアミドイミド溶液が用いられる。なお、本明細書における数平均分子量は、GPC 法（溶媒：NMP、ポリエチレンオキサイド換算）により測定した値である。

#### ポリアミド酸溶液

5 数平均分子量が 10000 以上のポリアミド酸溶液は、例えば、有機極性溶媒中、  
ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノジフェニルエーテル成分とを出  
発原料に用いて公知の方法により製造される。有機極性溶媒は、上記ナイロン塩  
型モノマー溶液で用いられる有機極性溶媒を用いることができる。

10 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物としては、2, 3, 3', 4' -ビフェニル  
テトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA)、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカル  
ボン酸二無水物 (s-BPDA)、2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無  
水物などを挙げることができる。

15 ジアミノジフェニルエーテル成分としては、例えば、4, 4' -ジアミノジフェ  
ニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフ  
エニルエーテル等が挙げられる。

20 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノジフェニルエーテル成分の配  
合量は、略等モル量であればよい。両者の重縮合反応は、公知の方法を採用する  
ことができ、例えば、ジアミノジフェニルエーテル成分を含む溶液に、室温 (15  
～30℃程度) でビフェニルテトラカルボン酸成分を添加しアミド化させてポリア  
25 ミド酸溶液を調製する方法が挙げられる。得られるポリアミド酸の数平均分子量  
は、10000 以上であり、好ましくは12000～20000 である。

#### ポリアミドイミド溶液

また、数平均分子量 10000 以上のポリアミドイミド溶液は、例えば、有機極性  
溶媒中、トリメリット酸無水物とベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物からなる  
25 酸無水物と芳香族イソシアネートとの縮重合等の公知の反応によって製造され  
る。有機極性溶媒は、上記ナイロン塩型モノマー溶液で用いられる有機極性溶媒  
を用いることができる。

酸無水物中、トリメリット酸無水物が 70～95 モル%程度、ベンゾフェノンテ  
ラカルボン酸無水物が 5～30 モル%程度であればよい。

芳香族イソシアネートとしては、例えば、ピトリレンジイソシアネート、3,3' -ジフェニルスルホンジイソシアネート、イソホロンジシソシアネート、1,4-ジイソシアネート、4,4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、m-キシレンジシソシアネート、p-キシレンジシソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネートなどを挙げることができる。  
5

酸成分中のカルボキシル基及び酸無水物基の総数と、芳香族イソシアネート基の総数が略等量となるように用いれば良い。

ポリアミドイミドの数平均分子量は、10000 以上であり、好ましくは 15000~20000 程度である。

#### 10 (5) 混合溶液

上記のナイロン塩型モノマー溶液と、高分子量ポリイミド前駆体溶液又は高分子量ポリアミドイミド溶液とを混合することにより、混合溶液が調製される。この混合は、プロペラ式攪拌機、マグネットスターラー、ポットミル等の公知の方法を採用することができる。

15 両者の混合量（比）は、ナイロン塩型モノマー溶液中の不揮発分重量 100 重量部に対して、高分子量ポリイミド前駆体溶液（特に、数平均分子量が 10000 以上のポリアミド酸溶液）、又は高分子量ポリアミドイミド溶液（数平均分子量が 10000 以上のポリアミドイミド溶液）の不揮発分重量が 10~50 重量部程度（好ましくは、20~30 重量部程度）となる範囲が好ましい。なお、本明細書で用いる「不揮発分重量」とは、実施例 C-1 に記載の方法により測定された量を意味する。  
20

なお、高分子量ポリイミド前駆体溶液又は高分子量ポリアミドイミド溶液の不揮発分重量が、ナイロン塩型モノマーの不揮発分重量に対して 10 重量部未満では本発明の効果が達成されにくく、また 50 重量部を超えた溶液にカーボンブラックを添加すると、粘度の増加率が顕著に高くなり、カーボンブラックの粉碎が困難となり、結果的に有機極性溶媒を多量に添加することが必要となり、生産効率が悪くなる。  
25

#### (6) 半導電性 P I 前駆体組成物

続いて、該混合溶液に導電性CB粉体を均一に分散させて、半導電性P I 前駆体組成物が調製される。

電気抵抗特性付与のためにCB粉体が使用される理由は、(他の一般に知られている金属や金属酸化物の導電材と比較して) 調製されたモノマー混合溶液との混合分散性と安定性(混合分散後の経時変化)に優れ、且つ重縮合反応への悪影響がないことによる。

5 このCB粉体は、その製造原料(天然ガス、アセチレンガス、コールタール等)と製造条件(燃焼条件)とによって種々の物性(電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、pH値、DBP吸油量等)を有したものがある。可能なかぎり少量の混合分散でもって、所望する電気抵抗がバラツクこともなく、安定して得られ易いものを選ぶのが良い。

10 この導電性CB粉体は、通常平均粒子径が15～65nm程度であり、特にカラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等に用いる場合、平均粒子径20～40nm程度のものが好適である。

15 ケッテンブラックやアセチレンブラックなどの導電指標の高いものは、2次凝集(ストラクチャー)が発生し易く、導電性の連鎖が起こりやすく半導電領域でのコントロールが困難である。そこで、ストラクチャー形成しにくい酸性カーボンブラックを用いることが有効である。

20 例えば、チャンネルブラック、酸化処理したファーネスブラック等が挙げられる。具体的には、デグサ社製のスペシャルブラック4(pH3、揮発分14%、粒子径25nm)やスペシャルブラック5(pH3、揮発分15%、粒子径20nm)などが例示される。

CB粉体の混合方法は、CB粉体が混合溶液C中に均一に混合、分散される方法であれば特に制限はない。例えば、ポールミル、サンドミル、超音波ミル等が用いられる。

25 添加されるCB粉体の量は、1)ナイロン塩型モノマーの原料である芳香族テトラカルボン酸成分及び有機ジアミンと、2)高分子量ポリイミド前駆体の原料である酸無水物及びジアミン、又は高分子量ポリアミドイミドの原料である酸無水物及び芳香族イソシアネート、との合計量100重量部に対し、5～40重量部程度(好ましくは10～30重量部程度)を配合するのが好ましい。ここでCB粉体を上記の範囲で用いるのは、フィルムに半導電領域にある体積抵抗率(VR)及び表面抵

抗率 (S R) を付与するためである。なお、下限が 5 重量部以上であるのは十分な導電性を得るためににはこの程度の量が必要であるためであり、上限が 40 重量部以下であるのは、より低い抵抗を発現するとともに、成形性を維持しフィルム自身の物性の低下を防ぐためである。

5 半導電性 P I 前駆体組成物における不揮発分の濃度は、20～60 重量%程度であり、該不揮発分中の C B 粉体の濃度は 5～30 重量%程度（好ましくは 9～23 重量%程度）含有する。なお、本明細書で用いる「不揮発分濃度」とは、実施例 C-1 に記載の方法により測定された濃度を意味する。

なお、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、上記組成物中にイミダゾール 10 系化合物（2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール）、界面活性剤（フッ素系界面活性剤等）等の添加剤を加えてもよい。

かくして C B 粉体が均一に分散された成形用の半導電性 P I 前駆体組成物が製造される。

15 本発明の半導電性 P I 前駆体組成物では、高分子量ポリイミド前駆体溶液又は高分子量ポリアミドイミド溶液を、ナイロン塩型モノマーに混合することで、カーボンブラックが均一分散した状態の貯蔵安定性が格段に向上する。しかも、これを用いた半導電性 P I 前駆体組成物を回転成形して得られる導電性管状ポリイミド系フィルムは、その厚み方向に極めて安定かつ均質な電気抵抗率を有する導電性が付与される。この原因は定かでないが、ポリイミド系前駆体組成物に比較的高い数平均分子量を持ったポリマーが存在することにより、このポリマー成分とカーボンブラックの物理的な絡まりや粘性によってカーボンブラックの凝集を抑えたためと思われる。また、回転成形でのカーボンブラック粒子が受ける遠心力の影響をポリマーの粘性によって緩和されるだけでなく、溶媒揮発における温度対流や蒸発対流の影響も緩和できると思われる。さらに、加熱によるポリイミド化反応速度を緩やかにする効果もあると考えられる。

## II. 導電性無端管状ポリイミド系フィルム

次に、前記調製された半導電性 P I 前駆体組成物を使った導電性管状 P I 系フィルムの成形手段について説明する。

この成形手段は、回転ドラムを使う回転成形方法が採用される。まず半導電性P I前駆体組成物を回転ドラムの内面に注入し、内面全体に均一に流延する。

注入・流延の方法は、例えば停止している回転ドラムに、最終フィルム厚さを得るに相当する量の半導電性P I前駆体組成物を注入した後、遠心力が働く速度にまで徐々に回転速度を上げる。遠心力でもって内面全体に均一に流延する。或いは注入・流延は遠心力を使わなくてもできる。例えば、横長のスリット状のノズルを回転ドラム内面に配置し、該ドラムをゆっくりと回転しつつ、（その回転速度よりも速い速度で）該ノズルも回転する。そして成形用の半導電性P I前駆体組成物を該ノズルから該ドラム内面に向って全体に均一に噴射する方法である。

尚、いずれの方法も回転ドラムは、内面が鏡面仕上げされ、両端縁には、液モレ防止のためのバリヤーが周設される。該ドラムは、回転ローラ上に載置し、該ローラの回転により間接的に回転が行われる。

また加熱は、該ドラムの周囲に例えば遠赤外線ヒータ等の熱源が配置され外側からの間接加熱が行われる。また該ドラムの大きさは、所望する半導電管状P Iフィルムの大きさにより決まる。

加熱は、ドラム内面を徐々に昇温し、まず100～190℃程度、好ましくは110℃～130℃程度に到達せしめる（第1加熱段階）。昇温速度は、例えば、1～2℃/min程度であればよい。上記の温度で1～3時間維持し、およそ半分以上の溶剤を揮発させて自己支持性のある管状フィルムを成形する。イミド化を行うためには20 280℃以上の温度まで達する必要があるが、最初からこのような高温で加熱するとポリイミドが高い結晶化を発現し、CBの分散状態に影響を与えるだけでなく、強靭な被膜が形成されないなどの問題がある。そのため、第1加熱段階として、せいぜい上限温度を190℃程度に押え、この温度で重縮合反応を終了させて強靭な管状P Iフィルムを得る。

この段階が終了したら次に第2段階加熱としてイミド化を完結するため加熱を行うが、その温度は280～400℃程度（好ましくは300～380℃程度）である。この場合も、第1段階加熱温度から一挙にこの温度に到達するのではなく、徐々に昇温して、その温度に達するようにするのが良い。

なお、第2段階加熱は、無端管状フィルムを回転ドラムの内面に付着したまま

行っても良いし、第1加熱段階を終わったら、回転ドラムから無端管状フィルムを剥離し、取出して別途イミド化のための加熱手段に供して、280～400℃に加熱してもよい。このイミド化の所用時間は、通常約2～3時間程度である。従って、第1及び第2加熱段階の全工程の所要時間は、通常4～7時間程度となる。

5 かくして本発明の導電性無端管状ポリイミド系フィルムが製造される。このフィルムの厚みは特に限定はないが、通常30～200μm程度、好ましくは50～120μm程度である。特に、電子写真方式の中間転写ベルトとして用いる場合は、70～100μm程度が好ましい。

このフィルムの半導電性は、体積抵抗率(Ω・cm)・(以下、「VR」と呼ぶ。)と表面抵抗率(Ω/□)(以下、「SR」と呼ぶ。)との両立によって決まる電気抵抗特性であり、この特性は、CB粉体の混合分散により付与される。そしてこの抵抗率の範囲は、基本的には該CB粉体の混合量によって自由に変えられる。本発明のフィルムにおける抵抗率の範囲としては、VR:10<sup>2</sup>～10<sup>14</sup>、SR:10<sup>3</sup>～10<sup>15</sup>であり、好ましい範囲としては、VR:10<sup>6</sup>～10<sup>13</sup>、SR:10<sup>7</sup>～10<sup>14</sup>が例示できる。これらの抵抗率の範囲は、上述のCB粉体の配合量を採用することにより容易に達成することができる。なお、本発明のフィルム中におけるCBの含有量は、通常5～30重量%程度、好ましくは9～23重量%程度となる。

本発明の半導電性PIフィルムは、極めて均質な電気抵抗率を有している。すなわち、本発明の半導電性PIフィルムは、表面抵抗率SR及び体積抵抗率VRの対数換算値のバラツキが小さいという特徴を有し、それぞれフィルム内全測定点の対数換算値の標準偏差が0.2以内、好ましくは0.15以内である。また、フィルム表面と裏面の表面抵抗率(対数換算値)の差が小さいという特徴を有し、その差は0.4以内、好ましくは0.2以内である。さらに、表面抵抗率の対数換算値LogSRから体積抵抗率の対数換算値LogVRを引いた値が、1.0～3.0、好ましくは1.5～3.0と高い値に維持できるという特徴を備えている。

本発明のPIフィルムが上記の優れた電気的特性を有するのは、高分子量ポリイミド前駆体又は高分子量ポリアミドイミド溶液を混合することで、その高分子鎖の絡み合い構造にCBが物理的に均一に取り込まれるため、フィルム製造工程に

における溶媒蒸発やナイロン塩型モノマーの高分子量化などの影響を受けにくく、前駆体組成物溶液で達成された均質なCB分散状態のまま、導電性無端管状ポリイミド系フィルムを得ることができるからであると考えられる。

本発明のP I フィルムはその優れた電気抵抗特性等の機能によって、その用途5 は多岐にわたる。例えば、帯電特性を必要とする重要な用途として、カラープリント、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等が挙げられる。該ベルトとして必要な半導電性（抵抗率）は、例えばVR  $10^9 \sim 10^{12}$ 、SR  $10^{10} \sim 10^{13}$ であり、本発明の半導電性無端管状P I 系フィルムを好適に用いることができる。

10 また、本発明の半導電性P I フィルムは、ベルトとしての性能に優れ、高い降伏強度（ $\sigma_y$ ）及び破断強度（ $\sigma_{cr}$ ）を有している。降伏強度（ $\sigma_y$ ）は、120 MPa以上、特に120～160 MPaであり、破断強度と降伏強度の比（ $\sigma_{cr}/\sigma_y$ ）は、1.10以上、特に1.10～1.35程度である。

#### D. 第4発明

15 本発明の半導電性無端管状ポリイミドフィルム（以下、「半導電性管状P I フィルム」とも呼ぶ）は、半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物（以下、「半導電性高濃度P I 前駆体組成物」とも呼ぶ）を用いて回転成形し加熱処理（イミド化）することにより製造される。

##### D-1. 半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物

20 本発明の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物は、有機極性溶媒にカーボンブラック（以下、「CB」とも呼ぶ）を均一に分散させてなるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解させることにより製造される。すなわち、予め調製したCBの均一分散液に等モル量の成形原料であるモノマー（芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの等モル量）を加えるという手順により製造される点に特徴を有している。

##### (1) カーボンブラック分散液

本発明においては、P I 前駆体組成物に半導電性を付与するために導電性CB粉体が用いられる。このCB粉体が使用される理由は、（他の一般に知られている

金属や金属酸化物の導電材と比較して) 調製された半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物におけるCBの混合分散性と分散安定性(混合分散後の経時変化)に優れ、且つ重縮合反応への悪影響がないことによる。

このCB粉体は、その製造原料(天然ガス、アセチレンガス、コールタール等)と製造条件(燃焼条件)とによって種々の物性(電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、pH値、DBP吸油量等)を有したものがある。可能なかぎり少量の混合分散でもって、所望する電気抵抗がバラツクこともなく、安定して得られ易いものを選ぶのが良い。

この導電性CB粉体は、通常平均粒子径が15~65nm程度であり、特にカラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等に用いる場合、平均粒子径20~40nm程度のものが好適である。

ケッテンブラックやアセチレンブラックなどの導電指標の高いものは、2次凝集(ストラクチャー)が発生し易く、導電性の連鎖が起こりやすく半導電領域でのコントロールが困難である。そこで、ストラクチャー形成しにくい酸性カーボンブラックを用いることが有効である。

例えば、チャンネルブラック、酸化処理したファーネスブラック等が挙げられる。具体的には、デグサ社製のスペシャルブラック4(pH3、揮発分14%、粒子径25nm)やスペシャルブラック5(pH3、揮発分15%、粒子径20nm)などが例示される。

カーボンブラック分散液に用いられる有機極性溶媒としては、非プロトン系溶媒が好ましく、例えばN-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」と呼ぶ。)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用される。これらのうちの1種又は2種以上の混合溶媒であってもよい。特に、NMPが好ましい。

カーボンブラック分散液は、上記の有機極性溶媒にCB粉体を均一に分散させて製造される。CB粉体の混合方法は、CB粉体が有機極性溶媒中に均一に混合、分散される方法であれば特に制限はない。例えば、ポールミル、サンドミル、超音波ミル等が用いられる。

CB粉体の配合量は、有機極性溶媒 100 重量部に対し、3~25 重量部程度であり、好ましくは5~15 重量部程度である。この配合量は、有機極性溶媒の粘度増加させない、またはCBがファンデルワールス力によって2次凝集体を形成しない範囲にある量である。なお、有機極性溶媒 100 重量部に対し下限が3 重量部以上であるのは、製造される半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の不揮発分濃度を下げないために必要な量である。上限が25 重量部以下であるのは、均一に分散したCB粒子とCB粒子の距離を十分にとり、ファンデルワールス力による2次凝集を防ぐためである。

#### (2) 芳香族テトラカルボン酸ジエステル (ハーフエステル)

成形原料である2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルとしては、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルの少なくとも1種と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルの少なくとも1種との混合物が用いられる。

本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルについて、以下説明する。

ここで、非対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ビフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が-CO-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物が挙げられる。

非対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ジフェニルスルфонテトラカルボン酸等が挙げられる。

本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）としては、上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルを挙げることができ、具体的には、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の

隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のC<sub>1-3</sub>アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）  
5 が挙げられる。

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルのうち、2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステル、が好ましく、特に、2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

10 なお、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販されているか又は公知の方法により製造される。例えば、対応する非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物1に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくはC<sub>1-3</sub>アルコール等）2（モル比）を反応させて容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。  
15

次に、本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステルについて、以下説明する。

ここで、対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ピフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が-CO-、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物が挙げられる。

対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4' -ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3,3',4,4' -ジフェニルメタンテトラカルボン酸、3,3',4,4' -ジフェニルスルфонテトラカルボン酸等が挙げられる。

本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル（ハーフエステル）としては、上記の対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のC<sub>1-3</sub>アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、3,3',4,4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、3,3',4,4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステル、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸ジメチルエステル、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸ジエチルエステルが好ましく、特に、3,3',4,4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

なお、上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販されているか又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物1に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくはC<sub>1-3</sub>アルコール等）2（モル比）を反応させる等の公知の方法により容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

非対称性及び対称性の芳香族テトラカルボン酸ジエステルの混合比は、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルが10~50モル%（好ましくは20~40モル%）程度であり、対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルが90~50モル%（好ましくは80~60モル%）程度で特定される。特に、非対称性及テトラカルボン酸ジエステルを20~30モル%程度、対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを70~80モル%程度用いるのが好適である。

なお、前記の対称性及び非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを配合することを必須とするのは、次の理由による。対称性の芳香族テトラカルボン酸ジエステルのみでは、ポリイミドフィルムが結晶性を発現するため加熱処理中に被膜が粉化してしまいフィルム化することが出来ない。一方、非対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体のみでは、無端管状P I フィルムとして成形はされるが、得られた該フィルムの降伏強度と弾性率が弱く、回転ベルトとして使用した場合、駆動での応答性が悪いだけでなく、初期の段階でベルト伸びが発生してしまうなどの問題がある。

これに対し、混合芳香族テトラカルボン酸ジエステルを使用すると、極めて高い製膜性（成形性）が可能であり、しかも高い降伏強度と弾性率を有する半導電性の無端管状P I フィルムが得られる。

また、非対称芳香族テトラカルボン酸ジエステルを添加することによりポリアミド酸分子が曲がって、フレキシブル性が生まれると考えられる。

そして、前記の対称性と非対称性の芳香族テトラカルボン酸誘導体の共存効果は、両者が前記に示した混合比の場合に最も有効に発揮される。

### （3）芳香族ジアミン

芳香族ジアミンとしては、1つの芳香環（ベンゼン核等）上に2個のアミノ基を有する化合物、又は2つ以上の芳香環（ベンゼン核等）が－O－、－S－、－CO－、－CH<sub>2</sub>－、－SO－、－SO<sub>2</sub>－等の基若しくは単結合で架橋された2個のアミノ基を有する化合物が挙げられる。具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルカルボニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン等が挙げられる。中でも、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。これらの芳香族ジアミンを用いることにより、反応がより円滑に進行すると共に、より強靭かつ高い耐熱性のフィルムを製造することができるからである。

### （4）半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物

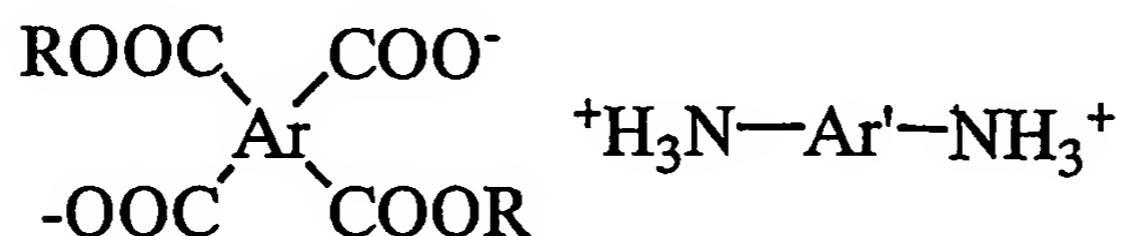
次に、得られるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステ

ルと芳香族ジアミンの略等モル量を添加し溶解する。

上記の芳香族テトラカルボン酸成分と有機ジアミン成分の略等モル量を、カーボンブラック分散液中に加えて攪拌し均一に溶解することにより、半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物が製造される。両成分をカーボンブラック分散液に均一に溶解させる場合に、必要に応じ加熱（例えば、40～70℃程度）してもよい。両性分は、攪拌等の公知の混合方法を用いて有機極性溶媒に溶解させればよい。

芳香族テトラカルボン酸ジエステル及び芳香族ジアミンの配合量は、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの合計量100重量部に対し、カーボンブラック分散液中のカーボンブラックが5～35重量部程度（好ましくは8～30重量部程度）になるように調製すればよい。配合量を上記の範囲とするのは、フィルムに半導電領域にある体積抵抗率（VR）及び表面抵抗率（SR）を付与するためである。

上記の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物は、例えば、有機極性溶媒中で芳香族テトラカルボン酸ジエステルのカルボン酸イオンと芳香族ジアミンのアンモニウムイオンのイオン対が実質的モノマー状態をとっていると考えられる。（例えば下記式を参照）。



（式中、Arは芳香族テトラカルボン酸から2つのカルボキシル基と2つのエステル基を除いた4価の基、Ar'は芳香族ジアミンから2つのアミノ基を除いた2価の基、Rはアルキル基を表す。）

また、実質的モノマー状態であるため上記の有機極性溶媒に溶解しやすく、使用する溶媒の量を極力低減できるというメリットがある。なお、該組成物中の不揮発分濃度は、例えば、35～60重量%程度、好ましくは40～60重量%程度の高濃度に設定することができる。該不揮発性分中におけるCB濃度は、例えば、4～30重量%程度、好ましくは10～25重量%程度に設定することができる。なお、本明細書で用いる「不揮発分濃度」とは、実施例D-1に記載の方法により測定

された濃度を意味する。

なお、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、上記組成物中に、イミダゾール系化合物（2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール）、  
5 界面活性剤（フッ素系界面活性剤等）等の添加剤を加えてよい。

かくしてCB粉体が均一に分散し、かつ不揮発分が高濃度に溶解又は分散した半導電性PI前駆体組成物が製造される。

本発明の半導電性高濃度PI前駆体組成物では、CB粉体を均一に分散させてなるカーボンブラック分散液を調製し、これに芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミン成分とを溶解させることにより、CB粉体が均一に分散し、かつ、CB粉体が均一分散した状態の貯蔵安定性が格段に向かう。しかも、これを用いた半導電性PI前駆体組成物を回転成形して得られる導電性ポリイミド管状物は、その厚み方向に極めて安定かつ均質な電気抵抗率を有する導電性が付与される。

15 また、本発明の半導電性高濃度PI前駆体組成物は、カーボンブラック分散液に成形原料であるモノマーを溶解させるため、不揮発分濃度を35～60重量%程度と格段に高めることができる。そのため、本発明の半導電性高濃度PI前駆体組成物では、容易に膜厚のあるフィルムを製造することができ、使用する溶媒の量が少ないためコストが抑えられ溶媒の蒸発除去が簡便になる。

20 さらに、本発明の半導電性高濃度PI前駆体組成物は、その粘度も10～60ポイズ程度に高くすることができるため、PIフィルムにおける回転成形の遠心力の影響を受けにくい。

#### D-2. 半導電性無端管状ポリイミドフィルム

次に、前記調製された半導電性PI前駆体組成物を使った半導電性無端管状PI  
25 フィルムの成形手段について説明する。

この成形手段は、回転ドラムを使う回転成形方法が採用される。まず半導電性PI前駆体組成物を回転ドラムの内面に注入し、内面全体に均一に流延する。

注入・流延の方法は、例えば停止している回転ドラムに、最終フィルム厚さを得るに相当する量の半導電性PI前駆体組成物を注入した後、遠心力が働く速度

にまで徐々に回転速度を上げる。遠心力でもって内面全体に均一に流延する。或いは注入・流延は遠心力を使わなくてもできる。例えば、横長のスリット状のノズルを回転ドラム内面に配置し、該ドラムをゆっくりと回転しつつ、(その回転速度よりも速い速度で) 該ノズルも回転する。そして成形用の半導電性P I前駆体組成物を該ノズルから該ドラム内面に向って全体に均一に噴射する方法である。該ドラムは、回転ローラ上に載置し、該ローラの回転により間接的に回転が行われる。

また加熱は、該ドラムの周囲に例えば遠赤外線ヒータ等の熱源が配置され外側からの間接加熱が行われる。また該ドラムの大きさは、所望する半導電管状P I 10 フィルムの大きさにより決まる。

加熱は、ドラム内面を徐々に昇温し、まず100～190℃程度、好ましくは110℃～130℃程度に到達せしめる(第1加熱段階)。昇温速度は、例えば、1～2℃/min程度であればよい。上記の温度で1～3時間維持し、およそ半分以上の溶剤を揮発させて自己支持性のある管状フィルムを成形する。イミド化を行うためには 15 280℃以上の温度まで達する必要があるが、最初からこのような高温で加熱するとポリイミドが高い結晶化を発現し、CBの分散状態に影響を与えるだけでなく、強靭な被膜が形成されないなどの問題がある。そのため、第1加熱段階として、せいぜい上限温度を190℃程度に抑え、この温度で重締合反応を終了させて強靭な管状P I フィルムを得る。

20 この段階が終了したら次に第2段階加熱としてイミド化を完結するため加熱を行うが、その温度は280～400℃程度(好ましくは300～380℃程度)である。この場合も、第1段階加熱温度から一挙にこの温度に到達するのではなく、徐々に昇温して、その温度に達するようにするのが良い。

なお、第2段階加熱は、無端管状フィルムを回転ドラムの内面に付着したまま 25 行っても良いし、第1加熱段階を終わったら、回転ドラムから無端管状フィルムを剥離し、取出して別途イミド化のための加熱手段に供して、280～400℃に加熱してもよい。このイミド化の所用時間は、通常約2～3時間程度である。従って、第1及び第2加熱段階の全工程の所要時間は、通常4～7時間程度となる。

かくして本発明の半導電性管状P I フィルムが製造される。このフィルムの厚

みは特に限定はないが、通常 30~200  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 60~120  $\mu\text{m}$  程度である。特に、電子写真方式の中間転写ベルトとして用いる場合は、75~100  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。

このフィルムの半導電性は、体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (以下、「VR」と呼ぶ。) 5 と表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ ) (以下、「SR」と呼ぶ。) との両立によって決まる電気抵抗特性であり、この特性は、CB粉体の混合分散により付与される。そしてこの抵抗率の範囲は、基本的には該CB粉体の混合量によって自由に変えられる。本発明のフィルムにおける抵抗率の範囲としては、VR:  $10^2$ ~ $10^{14}$ 、SR:  $10^3$ ~ $10^{15}$  であり、好ましい範囲としては、VR:  $10^6$ ~ $10^{13}$ 、SR:  $10^7$ ~ $10^{14}$  が例示できる。これらの抵抗率の範囲は、上述のCB粉体の配合量を採用することにより容易に達成することができる。なお、本発明のフィルム中におけるCBの含有量は、通常 5~25 重量% 程度、好ましくは 8~20 重量% 程度となる。

本発明の半導電性管状PIフィルムは、極めて均質な電気抵抗率を有している。 15 すなわち、本発明の半導電性管状PIフィルムは、表面抵抗率SR及び体積抵抗率VRの対数換算値のバラツキが小さいという特徴を有し、それぞれフィルム内全測定点の対数換算値の標準偏差が 0.2 以内、好ましくは、0.15 以下である。また、フィルム表面と裏面の表面抵抗率(対数換算値)の差が小さいという特徴を有し、その差は 0.4 以内、好ましくは 0.2 以内である。さらに、表面抵抗率の対数換算値 LogSR から体積抵抗率の対数換算値 LogVR を引いた値が、1.0~3.0、好ましくは 1.5~3.0 と高い値に維持できるという特徴を備えている。

本発明のPIフィルムはその優れた電気抵抗特性等の機能によって、その用途は多岐にわたる。例えば、帯電特性を必要とする重要な用途として、カラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等が挙げられる。 25 該ベルトとして必要な半導電性(抵抗率)は、例えばVR  $10^9$ ~ $10^{12}$ 、SR  $10^{10}$ ~ $10^{13}$  であり、本発明の半導電性無端管状PIフィルムを好適に用いることができる。

また、本発明の半導電性PIフィルムは、ベルトとしての性能に優れ、高い降伏強度 ( $\sigma_y$ ) 及び破断強度 ( $\sigma_{cr}$ ) を有している。降伏強度 ( $\sigma_y$ ) は、120

MPa以上、特に120～160 MPaであり、破断強度と降伏強度の比 ( $\sigma_{c,r}/\sigma_y$ ) は、1.10以上、特に1.10～1.35程度である。

### 発明を実施するための最良の形態

5 以下、比較例と共に実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### A. 第1発明

第1発明を、比較例と共に実施例によって更に詳述する。

尚、本例で云う降伏強度（降伏点応力）、破断強度、体積抵抗率（VR）、表面10 抵抗率（SR）及び不揮発分濃度は、次の通り測定された値である。

[降伏強度（MPa）（ $\sigma_y$ と略す。）及び破断強度（MPa）（ $\sigma_{c,r}$ と略す。）]

各例で得られたフィルムを幅5 mm、長さ100 mmにカットし、これを試験片として一軸引張試験機（株式会社 島津製作所製 オートグラフ）にて、引張スパン40 mm、ひずみ速度200 mm/分で測定した。記録されたS-Sカーブ15 曲線から $\sigma_y$ 及び $\sigma_{c,r}$ とを読み取った。

この降伏強度と破断強度とは、ベルトとしての材料設計において、重要な強度因子であり、少なくとも降伏強度は120 MPa必要とされる。実装中に負荷される場合の応力にて塑性変形（伸びによる寸法変化）があってはならないからである。

20 又、破断強度は、降伏強度より大きいことも必要で、ベルト回転の耐寿命（タフネス）に寄与する。この目安として少なくとも $\sigma_{c,r}/\sigma_y = 1.10$ 以上必要とされる。

[VR及びSR]

得られた管状フィルムを長さ400 mmにカットしたものをサンプルとして、25 三菱化学株式会社製の抵抗測定器“ハイレスタIP・HRプローブ”を使って、幅方向に等ピッチで5カ所と縦（周）方向に8カ所の合計40ヶ所について各々測定し、全体の平均値で示した。

尚、VRは電圧100 V印加の下、10秒経過後に、SRは電圧500 V印加の下、10秒経過後に測定した。

## [不揮発分濃度]

試料（モノマ混合溶液等）を金属カップ等の耐熱性容器で精秤し、この時の試料の重量を  $A$  g とする。試料を入れた耐熱性容器を電気オーブンに入れて、 $120^{\circ}\text{C} \times 12$  分、 $180^{\circ}\text{C} \times 12$  分、 $260^{\circ}\text{C} \times 30$  分、及び  $300^{\circ}\text{C} \times 30$  分で順次昇温しながら加熱、乾燥し、得られる固体分の重量（不揮発分重量）を  $B$  g とする。同一試料について 5 個のサンプルの  $A$  及び  $B$  の値を測定し ( $n=5$ )、次式 (I) にあてはめて不揮発分濃度を求めた。その 5 個のサンプルの平均値を、本発明における不揮発分濃度として採用した。

$$\text{不揮発分濃度} = B/A \times 100 \text{ } (\%) \quad (I)$$

10 実施例A-1

2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル (1 モルの 2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 2 モルのメチルアルコールとの反応物でハーフエステル) 716.0 g (2.0 モル) と 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル 400.0 g (2.0 モル) とを 1540 g の NMP 溶媒の中に常温で混合し均一に溶解した。この溶液は不揮発分濃度 34.6 重量% で、溶液粘度約 250 mPa · s であり、実質的に重縮合反応はなく、モノマ状態で安定した溶液となっていた。以下これを「非対称性モノマ溶液A」と呼ぶ。

一方 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル (1 モルの 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 2 モルのメチルアルコールとの反応物でハーフエステル) 716.0 g (2.0 モル) と 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル 400.0 g (2.0 モル) とを 1540 g の NMP 溶媒の中に常温で混合し均一に溶解した。この溶液は不揮発分濃度 34.6 重量% で、溶液粘度約 250 mPa · s であり、実質的に重縮合反応はなく、モノマ状態で安定した溶液となっていた。以下これを「対称性モノマ溶液B」と呼ぶ。

そして、前記非対称性モノマ溶液Aと対称性モノマ溶液Bについて、表A-1 に示した EX · 1 と EX · 2 に記載する各々の量比で、フッ素系界面活性剤（株式会社トーケムプロダクツ製 EF-351) 0.037 重量% (対不揮発分) と共に

に、両者を十分に混合し脱泡を行った。これを各々の成形用モノマ溶液Cとして、この各々の該溶液の中から所定量を採取し、回転ドラム内に注入し、次の条件で各々成型した。

回転ドラム…内径100mm、幅530mmの内面鏡面仕上げの金属ドラムが  
5 2本の回転ローラ上に載置され、該ローラの回転とともに回転する状態に配置した。

成型用モノマ溶液Cの注入量…45.9g

加熱温度…該ドラムの外側面に遠赤外線ヒータを配置し、該ドラムの内面温度が170℃に制御されるようにした。

10 まず回転ドラムが停止した状態で、45.9gの各同の該モノマ溶液を該ドラム底面に均一に注入した。その後、直ちに回転を開始し徐々に速度を上げて、24rad/sに達して、内全面に均一に流延して、加熱を開始した。加熱は徐々に昇温して170℃に達して、その温度で90分間その回転を維持しつつ加熱した。

90分間の回転・加熱が終了したら常温に冷却し、そのまま回転ドラムを離脱  
15 して熱風滞留式オープン中に静置してイミド化のための加熱を開始した。この加熱も徐々に昇温しつつ350℃に達した。そしてこの温度で、30分間加熱したら、常温に冷却して該ドラム内面に形成された管状P I フイルムを剥離し取出した。各例での結果は、表A-2に記載した。

表A-1

	EX No.	非対称性モノマ溶液A と対称性モノマ溶液B との重量比		非対称性モノマ溶液Aと 対称性モノマ溶液Bとの モル%		原料モノマ 100重量部に 対するCB粉 体量 (重量 部)
		溶液A	溶液B	溶液A	溶液B	
実施例 A-1	1	200	200	50	50	0
	2	80	320	20	80	0
比較例 A-1	3	280	120	70	30	0
	4	40	360	10	90	0
実施例 A-2	5	0	200	0	100	0
	6	200	0	100	0	0
実施例 A-2	7	200	200	50	50	8.33
比較例 A-2	8	280	120	70	30	8.33
	9	40	360	10	90	8.33

表A-2

比較例A-1

実施例A-1の非対称性モノマ溶液Aと対称性モノマ溶液Bとを使って、表A-1に示したEX・3～6に記載する各々の量比で混合する以外は、該例と同一条件で各々に成形、イミド化し、回転ドラムから剥離し、取出して測定した。各々の場合の結果は表A-2に記載した。

実施例A-2

実施例A-1での非対称性モノマ溶液Aと対称性モノマ溶液Bとを使って、表A-1に示したEX・7に記載する量比で、該例と同様にまず均一に混合した後、この中にCB粉体(pH3、粒径23nm)14.0g(全モノマ合計量100重量部に対して8.33重量部)添加し、ボールミル機で十分に混合分散し、最後に脱泡した。これを成形用半導電性モノマ溶液とした。該半導電性モノマ溶液中の不揮発分濃度は36.8重量%であり、該不揮発分中のCB濃度は9.19重量%であった。

そして該溶液から45.9g採取して、これを実施例A-1と同様に回転ドラム内に注入し、同様条件で成形し後、イミド化した。得られたイミド化フィルムを回転ドラムから剥離し、取出して測定した。結果は表A-2に記載した。

比較例A-2

実施例A-1の非対称性モノマ溶液Aと対称性モノマ溶液Bとを使って、表A-1に示したEX・8、9に記載する各々の量比で、該例と同様にまず均一に混合した後、各々この中に実施例A-2と同様に、CB粉体を全モノマ合計量100重量部に対して8.33重量部を添加し、ボールミル機で十分に混合分散し、最後に脱泡した。これを成形用半導電性モノマ溶液とした。該半導電性モノマ溶液中の不揮発分濃度は36.8重量%であり、該不揮発分中のCB濃度は9.19重量%であった。

そして該液Aと液Bとから各45.9g採取して、これを実施例A-1と同様に回転ドラム内に注入し、同様条件で成形した。イミド化後回転ドラムから剥離し、取出して測定した。各々の場合の結果は表A-2に記載した。

B. 第2発明

次に第2発明を、比較例と共に実施例によって更に詳述する。

実施例B-1

2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル（1モルの  
2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸テトラカルボン酸二無水物と2モル  
のメチルアルコールとの反応物でジエステル）358.0g（1.0モル）と3,3',4,4'  
5 -ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル（1モルの3,3',4,4' -ビフ  
ェニルテトラカルボン酸テトラカルボン酸二無水物と2モルのメチルアルコール  
との反応物でジエステル）358.0（1.0モル）と4,4' -ジアミノジフェニルエ  
テル400g（2モル）とを1674gのNMP溶媒の中に60℃で混合し均一に溶解し、続  
いて100℃まで1hrかけて昇温、100℃にて1hr加熱後冷却した。この溶液は不揮  
10 発分濃度32.9重量%で、数平均分子量2000のオリゴマー状の溶液となっていた。  
以下これを「オリゴマー混合溶液A」と呼ぶ。

このオリゴマー混合溶液A1000gに、カーボンブラック（CB）粉体（pH3、粒  
径23nm）71.7gとNMP142.5g添加し、ボールミル機で充分に混合分散し最後  
に脱泡した。これを成形用半導電性オリゴマー溶液とした。該半導電性オリゴマ  
15 ラー溶液中の不揮発分濃度は、33.0重量%であり、該不揮発分中のCB濃度は17.89  
重量%であった。

そして該溶液から109gを採取し、回転ドラム内に注入し、次の条件で各々成形  
した。

回転ドラム…内径175mm、幅540mmの内面鏡面仕上げの金属ドラムが2本の回  
20 転ローラー上に載置され、該ローラーの回転とともに回転する状態に配置した。

加熱温度…該ドラムの外側面に遠赤外線ヒータを配置し、該ドラムの内面温度  
が120℃に制御されるようにした。

まず回転ドラムを回転した状態で109gの該溶液をドラム内面に均一に塗布し、  
加熱を開始した。加熱は2℃/minで昇温して120℃に達して、その温度で90分間  
25 その回転を維持しつつ加熱した。

回転、加熱が終了した後、冷却せずそのまま回転ドラムを離脱して熱風滞留式  
オープン中に静置してイミド化のための加熱を開始した。この加熱も徐々に昇温  
しつつ320℃に達した。そしてこの温度で30分間加熱したら常温に冷却して該ド  
ラム内面に形成された半導電性管状PIフィルムを剥離し取り出した。なお、該フ

イルムの厚さは 90  $\mu\text{m}$  であった。

なお、本明細書における「不揮発分濃度」とは次のように算出された値である。

試料（半導電性オリゴマー溶液等）を金属カップ等の耐熱性容器で精秤しこの時の試料の重量を  $A\text{g}$  とする。試料を入れた耐熱性容器を電気オーブンに入れて、  
5 120°C × 12 分、180°C × 12 分、260°C × 30 分、及び 300°C × 30 分で順次昇温しながら加熱、乾燥し、得られる固形分の重量（不揮発分重量）を  $B\text{g}$  とする。同一試料について 5 個のサンプルの  $A$  及び  $B$  の値を測定し ( $n=5$ )、次式（I）にあてはめて不揮発分濃度を求めた。その 5 個のサンプルの平均値を、本発明における不揮発分濃度として採用した。

$$10 \quad \text{不揮発分濃度} = B/A \times 100 \text{ } (\%) \quad (I)$$

#### 参考例 B-1

実施例 B-1 と同一の量比でカルボン酸ジメチルエステルとジアミノジフェニルエーテルを混合し、60°C で溶解した溶液をそのまま冷却した。この溶液は不揮発分濃度 32.9 重量% で、実質モノマ状態の溶液となっていた。以下これを「モノマ溶液 A」と呼ぶ。  
15

このモノマ溶液 A 1000g に CB 粉体 (pH 3、粒径 23 nm) 31.0g と NMP 60.0 g 添加し、ポールミル機で充分に混合分散し最後に脱泡した。これを成形用半導電性モノマ溶液とした。該半導電性モノマ溶液中の不揮発分の濃度は、33.0 重量% であり、該不揮発分中の CB 濃度は 8.61 重量% であった。

20 そして該溶液から 109g を採取し、以下、実施例 B-1 と同様に加熱成形し半導電性管状 PI フィルムを剥離し取り出した。なお、該フィルムの厚さは 92  $\mu\text{m}$  であった。

#### 実施例 B-2

2,3,3',4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル（1 モルの  
25 2,3,3',4' - ピフェニルテトラカルボン酸テトラカルボン酸二無水物と 2 モルのメチルアルコールとの反応物でジエステル）143.2g (0.4 モル) と 3,3',4,4' - ピフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル（1 モルの 3,3',4,4' - ピフェニルテトラカルボン酸テトラカルボン酸二無水物と 2 モルのメチルアルコールとの反応物でジエステル）572.8 (1.6 モル) と 4,4' - ジアミノジフェニルエー

テル 400g (2 モル) とを 1674g の NMP 溶媒の中に 60℃で混合し均一に溶解し、続いて 110℃まで 1hr かけて昇温、110℃にて 1 hr 加熱後冷却した。この溶液は不揮発分濃度 32.9 重量%で、数平均分子量 4000 のオリゴマー状の溶液となっていた。以下これを「オリゴマー混合溶液B」と呼ぶ。

5 このオリゴマー混合溶液B 1000g に、CB 粉体 (pH 3、粒径 23 nm) 78.9g と NMP 157.1g を添加し、ポールミル機で充分に混合分散し最後に脱泡した。これを成形用半導電性オリゴマー溶液とした。該半導電性オリゴマー溶液中の不揮発分の濃度は、33.0 重量%であり、該不揮発分中の CB 濃度は 19.34 重量%であった。そして該溶液から 109g を採取し、回転ドラム内に注入し、以下、実施例 B-1 10 と同様に加熱成形し半導電性管状 PI フィルムを剥離し取り出した。なお、該フィルムの厚さは 89  $\mu\text{m}$  であった。

#### 比較例 B-1

実施例 B-1 と同一の量比でカルボン酸ジメチルエステルとジアミノジフェニルエーテルを混合し、60℃で溶解し、続いて 130℃まで 1hr かけて昇温、130℃にて 1hr 加熱後冷却した。しかし、冷却後のこの溶液は濁りの生じたゲル状の固体となり、成形には使用不可であった。

このゲルは溶剤で希釈しても再溶解しなかった。得られたゲルのイミド化率を測定したところ 35% 程度イミド化反応が進行していることが確認された。つまり、加熱温度が高くイミド化反応が進行しすぎたことにより溶解度が低下、樹脂分が 20 析出したと考えられる。

#### 試験例 B-1

上記実施例 B-1 ~ B-2、参考例 B-1 及び比較例 B-1 のフィルム製造条件及び得られるフィルムの電気抵抗値の測定結果を表 B-1 に示す。表 B-1 中の表面抵抗率、体積抵抗率の平均、標準偏差は、いずれも対数換算値で示される。

##### 25 [数平均分子量]

数平均分子量は GPC 法 (溶媒: NMP、ポリエチレンオキサイド換算) により測定した。

##### [イミド化率]

赤外分光度計にてイミド基由来の吸収 ( $1780\text{cm}^{-1}$ ) とベンゼン環由来の吸収

(1510cm<sup>-1</sup>) の強度の比率により算出した。ベンゼン環の吸収は、前駆体でもイミド化後でも変化しないため、これを対照として用いた。

[表面抵抗率 (SR) 及び体積抵抗率 (VR) の測定]

得られた管状フィルムを長さ 400 mm にカットしたものをサンプルとして、  
5 三菱化学株式会社製の抵抗測定器 “ハイレスタ IP・HR プローブ” を使って、幅方向に等ピッチで 3 力所と縦 (周) 方向に 4 力所の合計 12ヶ所について各々測定し、全体の平均値で示した。

体積抵抗率 (VR) は電圧 100 V 印加の下 10 秒経過後に、表面抵抗率 (SR) は電圧 500 V 印加の下 10 秒経過後に測定した。

表B-1

	加熱 温度	数平均 分子量	イミド 化率	非対称性体と対 称性体との比率		フィルム中 のCB粉体量	フィルム厚 み	フィルム表面側表面抵 抗値(logSR)	フィルム裏面側表面抵 抗値			体積抵抗率(logVR)	表面抵抗率 の差異差 logSR-LogVR		
				非対称 性体	対称性 体				平均	標準偏差	平均	標準偏差			
実施例 B-1	100°C	2000	10%	50	50	17.89	90 $\mu$ m	11.77	0.11	11.87	0.09	9.88	0.11	0.10	1.89
実施例 B-2	110°C	4000	20%	20	80	19.34	89 $\mu$ m	11.93	0.11	12.07	0.13	10.49	0.08	0.14	1.44
参考例 B-1	60°C	250	0%	50	50	8.61	92 $\mu$ m	11.99	0.30	12.40	0.25	12.10	0.43	0.41	-0.11
比較例 B-1	130°C		35%	50	50										

表面抵抗率及び体積抵抗率の平均値、標準偏差は対数換算値

抵抗測定：ベルト幅方向3点×周方向4点=計12点

印加電圧：100V 10秒後の値

抵抗測定機：Hiresta IP HR プローブ

表B-1によれば、実施例のフィルムでは、参考例乃至比較例に対し、表面抵抗率及び体積抵抗率の標準偏差が非常に小さい、すなわちバラツキが小さいことが分かった。

また、実施例のフィルムでは、参考例乃至比較例に対し、フィルム表面側及び  
5 裏面側の表面抵抗率（対数換算値）の差が極めて小さく、カラー複写機用の中間  
転写ベルトとして好ましい特性を有している。

さらに、一般に成形中の加熱昇温速度を早くすると、表面抵抗率の対数換算値  
LogSRから体積抵抗率の対数換算値LogVRを引いた値（Log(SR/VR)）が低くなるた  
め、転写ベルトとして使用した場合、電荷の除電、帯電が適切に行えず、画像不  
10 良の原因となる問題があった。しかし、オリゴマー混合溶液を用いることにより  
この値を高い値（1.0～3.0）に維持できることが分かり、これによりフィルムの  
生産性もさらに向上できることが分かった。

### C. 第3発明

次に第3発明を、比較例と共に実施例によって更に詳述する。なお、以下、2,  
15 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を「a-BPDA」と、3, 3',  
4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を「s-BPDA」と表記する。また、  
数平均分子量は GPC 法（溶媒：NMP）により測定した。

#### 実施例C-1

a-BPDA を 14g と s-BPDA を 56g (20 モル% : 80 モル%) に、メタノール 22.8g、  
20 N-メチル-2-ピロリドン 160g を投入し、バス温度 70℃にて窒素流通下反応させた。  
次に、バス温度 65℃まで冷却後、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル (ODA)  
を 47.6g 投入し、ゆっくり攪拌してナイロン塩型モノマー溶液 300.4g を得た。こ  
の溶液は粘度；1.8 ポイズ、不揮発分濃度 36.3 重量%であった。

次に、窒素流通下の N-メチル-2-ピロリドン 488g に ODA を 47.6g 加え、50℃  
25 に保温、攪拌し完全に溶解させた。この溶液に a-BPDA : 35g と s-BPDA : 35g をブ  
レンドした粉体を除々に添加し、ポリアミド酸溶液 605.6g を得た。このポリアミ  
ド酸溶液の数平均分子量；16000、粘度；30 ポイズ、不揮発分濃度 18.0 重量%で  
あった。

上記のナイロン塩型モノマー溶液 100g とポリアミド酸溶液 80g をブレンドした

ポリイミド系前駆体溶液 180g を作製した。粘度 13 ポイズ、不揮発分濃度 28.2 重量% であった。

この前駆体溶液 150g に酸性カーボン (pH3.0) : 7.5g と N-メチル-2-ピロリドン 16.7g を加えて、ポールミルにてカーボンブラックの均一分散を行った。この 5 マスターbatch 溶液は不揮発分濃度 28.6 重量%、該不揮発分中の CB 濃度は 15.1 重量% であり、カーボンブラックの平均粒径は  $0.28 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $0.58 \mu\text{m}$  であった。また、10 日後のカーボンブラックの平均粒径は  $0.28 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $0.76 \mu\text{m}$  とほとんど変化しなかった。

なお、本明細書における「不揮発分濃度」とは次のように算出された値である。  
10 試料 (ナイロン塩型モノマー溶液等) を金属カップ等の耐熱性容器で精秤しこの時の試料の重量を  $A\text{g}$  とする。試料を入れた耐熱性容器を電気オーブンに入れて、  
120°C × 12 分、180°C × 12 分、260°C × 30 分、及び 300°C × 30 分で順次昇温しながら加熱、乾燥し、得られる固形分の重量 (不揮発分重量) を  $B\text{g}$  とする。同一試料について 5 個のサンプルの  $A$  及び  $B$  の値を測定し ( $n=5$ )、次式 (I) にあては  
15 めて不揮発分濃度を求めた。その 5 個のサンプルの平均値を、本発明における不揮発分濃度として採用した。

$$\text{不揮発分濃度} = B/A \times 100 \text{ (%)} \quad (\text{I})$$

#### 実施例 C-2

a-BPDA を 35g と s-BPDA を 35g (50 モル% : 50 モル%) に、メタノール 22.8g、  
20 N-メチル-2-ピロリドン 160g を投入し、バス温度 80°C にて窒素流通下反応させた。次に、バス温度 65°C まで冷却後、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を 47.6g 投入し、ゆっくり攪拌してナイロン塩型モノマー溶液 300.4g を得た。この溶液は粘度 ; 1.8 ポイズ、不揮発分濃度 36.3 重量% であった。

次に、窒素流通下の N-メチル-2-ピロリドン 488g に ODA を 47.6g 加え、50°C に保温、攪拌し完全に溶解させた。この溶液に s-BPDA : 70g を除々に添加し、ポリアミド酸溶液 605.6g を得た。このポリアミド酸溶液の数平均分子量 ; 12000、粘度 ; 12 ポイズ、不揮発分濃度 18.0 重量% であった。

上記のナイロン塩型モノマー溶液 100g とポリアミド酸溶液 80g をブレンドしたポリイミド系前駆体溶液 180g を作製した。粘度 5.2 ポイズ、不揮発分濃度 28.2

重量%であった。

この前駆体溶液 150g に酸性カーボン (pH3.0) : 7.5g と N-メチル-2-ピロリドン 16.7g を加えて、ポールミルにてカーボンブラックの均一分散を行った。このマスターバッチ溶液は不揮発分濃度 28.6 重量%、該不揮発分中の CB 濃度は 15.1 重量%であり、カーボンブラックの平均粒径は  $0.31 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $0.77 \mu\text{m}$  であった。また、10 日後のカーボンブラックの平均粒径は  $0.31 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $0.88 \mu\text{m}$  とほとんど変化しなかった。

#### 実施例 C-3

a-BPDA を 21g と s-BPDA を 49g (30 モル% : 70 モル%) に、メタノール 22.8g、  
10 N-メチル-2-ピロリドン 250g を投入し、バス温度 80°C にて窒素流通下反応させた。次に、バス温度 65°C まで冷却後、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を 47.6g 投入し、ゆっくり攪拌してナイロン塩型モノマー溶液 390.4g を得た。この溶液は粘度 ; 0.7 ポイズ、不揮発分濃度 27.9 重量% であった。

このナイロン塩型モノマー 200g にポリアミドイミド溶液 (バイロマックス HR-16NN、東洋紡績株式会社製) (数平均分子量 21000、固体分 14 重量%、粘度 500 ポイズ) 110g をブレンドしたポリイミド系前駆体溶液 310g を作製した。粘度 18 ポイズ、不揮発分濃度 23.0 重量% であった。

この前駆体溶液 260g に酸性カーボン (pH3.0) : 10.9g と N-メチル-2-ピロリドン 25.2g を加えて、ポールミルにてカーボンブラックの均一分散を行った。このマスターバッチ溶液は不揮発分濃度 23.9 重量%、該不揮発分中のカーボンブラック濃度は 15.4 重量% であり、カーボンブラックの平均粒径は  $0.215 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $0.51 \mu\text{m}$  であった。また、10 日後のカーボンブラックの平均粒径は  $0.218 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $0.58 \mu\text{m}$  とほとんど変化しなかった。

#### 参考例 C-1

25 実施例 C-1 で作製したナイロン塩型モノマー 200g に酸性カーボン (pH3.0) 13.5g と有機溶媒 (NMP) 120g を添加して、ポールミルにて主分散を行った。この溶液は粘度 5 ポイズ、不揮発分濃度 25.8 重量%、該不揮発分中の CB 濃度 15.7 重量% であり、カーボンブラックの平均粒径は  $0.39 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $2.26 \mu\text{m}$  であった。さらに、10 日後のカーボンブラックの平均粒径は  $0.79 \mu\text{m}$ 、最大粒径は

7.70  $\mu\text{m}$  であり、カーボンブラックの凝集が確認された。

参考例 C-2

窒素流通下の N-メチル-2-ピロリドン 450g に ODA を 47.6g 加え、50°C に保温、攪拌し完全に溶解させた。この溶液に s-BPDA : 70g を除々に添加し、ポリアミド酸溶液 567.6g を得た。このポリアミド酸溶液の重量平均分子量；5000、粘度；6.6 ポイズ、不揮発分濃度 19.2 重量% であった。この溶液 80g と実施例 C-2 で作製したナイロン塩型モノマー 100g をブレンドしたポリイミド系前駆体溶液 180g を作製し、酸性カーボン (pH3.0) 9.5g と有機溶媒 (NMP) 120g を添加して、ポールミルにて主分散を行った。この溶液は粘度 6 ポイズ、不揮発分濃度 19.8 重量%、該不揮発分中の CB 濃度 15.5 重量% であり、カーボンブラックの平均粒径は 0.26  $\mu\text{m}$ 、最大粒径は 0.87  $\mu\text{m}$  であった。さらに、10 日後のカーボンブラックの平均粒径は 0.77  $\mu\text{m}$ 、最大粒径は 5.10  $\mu\text{m}$  であり、カーボンブラックの凝集が確認された

実施例 C-4 (回転成形法による管状ポリイミド系フィルムの作製)

外径 300mm、内径 270mm、長さ 500mm の円筒状金型を、回転速度 100rpm (10.5 rad/s) で回転させながら、その円筒状金型の内面に実施例 C-1、C-2、C-3、参考例 C-1、C-2 の溶液を均一に幅 480mm で塗布した。塗布厚さは不揮発分濃度から算出し、ポリイミドベルト厚さが 100  $\mu\text{m}$  になるよう決定した。溶剤の揮発は 60 分間で 110°C に昇温し、その後 110°C で 120 分間保持して溶媒揮発を行い自己支持性のある管状物を作製した。

次に、この管状物を円筒状金型の内面に付着したまま高温加熱炉に投入し、120 分間で 320°C に昇温し、320°C で 60 分間高温加熱することでポリイミド転化した。その後、常温まで冷却して金型より管状ポリイミド系フィルムを取り出した。その表面状態は、目視にて判定した。

また、表面抵抗率 (SR) 及び体積抵抗率 (VR) の測定は、得られたポリイミド系管状物を長さ 400 mm にカットしたものをサンプルとして、三菱化学株式会社製の抵抗測定器 “ハイレスタ IP・HR プローブ” を使って、幅方向に等ピッチで 3 力所と縦 (周) 方向に 4 力所の合計 12ヶ所について各々測定し、全体の平均値で示した。

体積抵抗率 (VR) は電圧 100 V 印加の下 10 秒経過後に、表面抵抗率 (SR) は電圧 500 V 印加の下 10 秒経過後に測定した。

測定した結果を表 C-1 にまとめた。表 C-1 中の表面抵抗率、体積抵抗率の平均、標準偏差は、いずれも対数換算値で示される。なお、管状物中の CB 含有量 5 及び該管状物の厚さもあわせて表 C-1 に示す。

表 C-1

		実施例 C-1	実施例 C-2	実施例 C-3	参考例 C-1	参考例 C-2
表面状態		良好	良好	良好	凝集物あり	凝集物あり
表面抵抗率 Log (Ω/□)	平均	10.28	10.51	10.34	7.01	8.84
	標準偏差	0.15	0.07	0.03	0.05	0.10
裏面抵抗率 Log (Ω/□)	平均	10.31	10.53	10.37	8.83	10.28
	標準偏差	0.14	0.07	0.03	0.61	0.14
体積抵抗率 Log (Ω · cm)	平均	8.63	8.63	8.92	9.64	8.7
	標準偏差	0.07	0.04	0.06	0.26	0.2
(裏面-表面)抵抗率	指標	0.02	0.02	0.03	1.82	1.44
(表面-体積)抵抗率	指標	1.66	1.88	1.42	-2.62	0.14
CB 含有量(重量%)		15.1	15.1	15.4	15.7	15.5
平均厚さ (μm)		100	100	100	100	100

表 C-1 によれば、実施例の管状物では、参考例に対し、表面抵抗率及び体積抵抗率の標準偏差が非常に小さい、すなわちバラツキが小さいことが分かった。

10 また、実施例の管状物では、参考例に対し、管状物表面側及び裏面側の表面抵抗率（対数換算値）の差が極めて小さく、電子写真方式の転写ベルトとして好ましい特性を有している。

さらに、一般に成形中の加熱昇温速度を早くすると、表面抵抗率の対数換算値 LogSR から体積抵抗率の対数換算値 LogVR を引いた値 (Log(SR/VR)) が低くなる 15 ため、転写ベルトとして使用した場合、電荷の除電、帯電が適切に行えず、画像不良の原因となる問題があった。しかし、本発明の半導電性 P I 前駆体組成物を用いることによりこの値を高い値 (1.0~2.0) に維持できることが分かった。

これに対し、参考例では、管状物の表面抵抗率が裏面抵抗率より小さい値であり、管状物の厚み方向にカーボンブラックの濃度勾配が発生していると考えられ

る。その結果、体積抵抗率の値が高く、バラツキも大きくなっていることがわかる。

#### D. 第4発明

次に第4発明を、比較例と共に実施例によって更に詳述する。なお、以下、2、5 3、3'、4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を「a-BPDA」と、3、3'、4、4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を「s-BPDA」と表記する。

##### 実施例D-1

有機極性溶媒 N-メチル-2-ピロリドン 153g に、酸性カーボン (pH3.0, 撥発分 14.5%) を 27g 添加して、予備分散後、ポールミルにて主分散を行った。カーボンブラックの平均粒径は 0.29 μm、最大粒径は 0.55 μm であった。次に、この溶液 120g に a-BPDA を 14g と s-BPDA を 56g、メタノール 22.8g、を投入し、バス温度 60°C にて窒素流通下反応させた。

次に、バス温度 50°C まで冷却後、4,4' -ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を 47.6g 投入し、ゆっくり攪拌してモノマーからなるカーボンブラック分散高濃度ポリイミド前駆体組成物 260g を得た。この溶液は粘度 32 ポイズ、不撃発分濃度 48.9 重量%、該不撃発分中の CB 濃度 14.2 重量% であり、カーボンブラックの平均粒径は 0.29 μm、最大粒径は 0.58 μm であった。また、10 日後のカーボンブラックの平均粒径は 0.31 μm、最大粒径は 0.67 μm であり、ほとんど変化しなかった。

なお、本明細書における「不撃発分濃度」とは次のように算出された値である。試料 (カーボンブラック分散高濃度ポリイミド前駆体組成物等) を金属カップ等の耐熱性容器で精秤しこの時の試料の重量を Ag とする。試料を入れた耐熱性容器を電気オーブンに入れて、120°C × 12 分、180°C × 12 分、260°C × 30 分、及び 300°C × 30 分で順次昇温しながら加熱、乾燥し、得られる固形分の重量 (不撃発分重量) を Bg とする。同一試料について 5 個のサンプルの A 及び B の値を測定し (n=5)、次式 (I) にあてはめて不撃発分濃度を求めた。その 5 個のサンプルの平均値を、本発明における不撃発分濃度として採用した。

$$\text{不撃発分濃度} = B/A \times 100 (\%) \quad (I)$$

##### 実施例D-2

有機極性溶媒 N-メチル-2-ピロリドン 120g に、ファーネスブラック (pH9.0, 撥発分 1.5%) を 10g 添加して、予備分散後、ポールミルにて主分散を行った。カーボンブラックの平均粒径は  $0.67\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径は  $3.92\text{ }\mu\text{m}$  であった。次に、この溶液 125g に a-BPDA を 35g と s-BPDA を 35g、メタノール 22.8g、を投入し、バス温度 70°C にて窒素流通下反応させた。次に、バス温度 50°C まで冷却後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を 47.6g 投入し、ゆっくり攪拌してモノマーからなるカーボンブラック分散高濃度ポリイミド前駆体組成物 265g を得た。この溶液は粘度 12 ポイズ、不揮発分濃度 44.7 重量%、不揮発分中の CB 濃度 8.2 重量% であり、カーボンブラックの平均粒径は  $0.77\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径は  $3.92\text{ }\mu\text{m}$  であった。

さらに、10 日後のカーボンブラックの平均粒径は  $0.77\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径は  $4.47\text{ }\mu\text{m}$  であり、ほとんど変化しなかった。

#### 比較例D-1

s-BPDA と ODA から合成された高分子量のポリアミド酸溶液 (粘度 50 ポイズ、不揮発分濃度 18.0 重量%) 600g に、酸性カーボン (pH3.0, 撥発分 14.5%) を 20g 添加して、ポールミルにて主分散を行ったが、溶液の増粘率が高くゲル状になってしまい。そこで、この溶液に有機溶媒 (NMP) を 300g 加えて、再分散を行った。この溶液は粘度 8 ポイズ、不揮発分濃度 13.9 重量%、不揮発分中の CB 濃度 15.6 重量% であり、カーボンブラックの平均粒径は  $0.32\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径は  $0.77\text{ }\mu\text{m}$  であった。さらに、10 日後のカーボンブラックの平均粒径は  $0.32\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径は  $0.77\text{ }\mu\text{m}$  であり、ほとんど変化しなかった。

#### 参考例D-1

a-BPDA を 35g と s-BPDA を 35g (50 モル% : 50 モル%) に、メタノール 22.8g、N-メチル-2-ピロリドン 160g を投入し、バス温度 70°C にて窒素流通下反応させた。次に、バス温度 60°C まで冷却後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を 47.6g 投入し、ゆっくり攪拌してナイロン塩型モノマー溶液 300.4g を得た。この溶液は粘度 ; 1.8 ポイズ、不揮発分濃度 36.3 重量% であった。この溶液に、酸性カーボン (pH3.0, 撥発分 14.5%) 16.5g と有機溶媒 (NMP) 140g を添加して、ポールミルにて主分散を行った。この溶液は粘度 5 ポイズ、不揮発分濃度 27.5 重量%、不揮発分中の CB 濃度 12.3 重量% であり、カーボンブラックの平均粒径は  $0.47\text{ }\mu\text{m}$

Ⅲ、最大粒径は  $1.73\mu\text{m}$  であった。さらに、10日後のカーボンブラックの平均粒径は  $0.78\mu\text{m}$ 、最大粒径は  $5.12\mu\text{m}$  であり、カーボンブラックの凝集が確認できた。

実施例D-3 (回転成形法による管状ポリイミドフィルムの作製)

5 外径 300mm、内径 270mm、長さ 500mm の円筒状金型を、回転速度 100rpm (10.5rad/s) で回転させながら、その円筒状金型の内面に実施例D-1、D-2 又は比較例D-1、参考例D-1 の溶液を均一に幅 480mm で塗布した。塗布厚さは不揮発分濃度から算出し、ポリイミドペルト厚さが  $100\mu\text{m}$  になるよう決定した。溶剤の揮発は 60 分間で  $100^\circ\text{C}$  に昇温し、その後  $100^\circ\text{C}$  で溶剤の揮発を目視で観察 10 し、溶媒揮発が終了させるのに必要な時間を測定した。

次に、この管状物を円筒状金型の内面に付着したまま高温加熱炉に投入し、120 分間で  $320^\circ\text{C}$  に昇温し、 $320^\circ\text{C}$  で 60 分間高温加熱することでポリイミド転化した。その後、常温まで冷却して金型より管状ポリイミドフィルムを取り出した。以上の結果を表D-1 に示す。なお、管状物中の CB 含有量及び該管状フィルムの厚さ 15 もあわせて表D-1 に示す。

なお、表面抵抗率 (SR) の測定は、得られた管状ポリイミドフィルムを長さ 400mm にカットしたものをサンプルとして、三菱化学株式会社製の抵抗測定器 “ハイレスタ I P・HR プローブ”を使って、幅方向に等ピッチで 3 力所と縦(周) 方向に 4 力所の合計 12ヶ所について各々測定し、全体の平均値で示した。表面 20 抵抗率 (SR) は電圧 500V 印加の下 10 秒経過後に測定した。

表D-1

成形溶液	溶媒揮発に必要な時間	表面状態	表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )	管状物中の CB 含有量 (重量%)	管状物の厚さ ( $\mu\text{m}$ )
実施例 D-1	45 分	良好	$2.5 \times 10^{10}$	14.2	94~102
実施例 D-2	60 分	良好	$5.0 \times 10^7$	8.1	96~103
比較例 D-1	170 分	良好	$2.0 \times 10^{10}$	15.6	88~102
参考例 D-1	110 分	カーボン凝集物あり	$2.0 \times 10^6$	12.3	95~104

従来法 (比較例) では、成形原料の不揮発分濃度が低くなり、大量の有機極性

溶媒を揮発するのに多大な時間が必要となり生産効率が非常に悪い。また、モノマー溶液などにCBを添加して分散する方法では、分散時の発熱によってモノマー溶液の反応が進行し溶液の状態が不安定になる。

5

### 発明の効果

本発明の管状P I フィルムは、高品質の非導電性又は半導電性の無端状（繋目なし）の管状ポリイミドフィルムを、簡便、効率的、且つ経済的に製造することができる。

具体的には、第1発明によれば、特定組成からなるポリイミドのモノマ原料と回転成形手段との組合せによって、直接無端管状P I フィルムを得ることができるようにになった。また、従来のポリアミド酸を経由する無端管状P I フィルムの製造方法に比べ、大幅な時間短縮が図れるようになった。加えて、工程管理の大変な合理化による生産性の向上と共に、より安定した高品質の管状P I フィルムが得られることにも繋がった。得られた無端管状P I フィルムは、各種用途に多用することができ、中でも半導電無端管状フィルムは、例えばカラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等として、より一層好適に使用することができる。

第2発明の半導電性管状P I フィルムは、所定の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを重縮合して得られる芳香族アミド酸オリゴマーを成形原料として用いているため、均質な電気抵抗率を有している。すなわち、本発明の半導電性管状P I フィルムは、表面抵抗率及び体積抵抗率のバラツキが小さい、フィルム表面と裏面の表面抵抗率（対数換算値）の差が小さい、表面抵抗率の対数換算値 LogSR から体積抵抗率の対数換算値 LogVR を引いた値を高い値（1.0～3.0）に維持できるという優れた特性を備えている。そのため、本発明の半導電性管状P I フィルムは、例えばカラー複写機用等の中間転写ベルト等として好適に使用することができ、電荷の除電、帶電を適切に行うことができるため優れた画像処理が可能となる。

第3発明の半導電性管状P I 系フィルムは、ナイロン塩型モノマー溶液と、高分子量ポリイミド前駆体溶液又は高分子量ポリアミドイミド溶液とからなる混合

溶液に、カーボンブラックを均一分散させてなる半導電性ポリイミド系前駆体組成物を成形原料として用いているため、均質な電気抵抗率を有している。すなわち、本発明の半導電性管状P I系フィルムは、表面抵抗率及び体積抵抗率のバラツキが小さく、フィルム表面と裏面の表面抵抗率（対数換算値）の差が小さいと  
5 いう優れた特性を備えている。そのため、本発明の半導電性管状P I系フィルムは、例えばカラーの電子写真方式等の中間転写ベルトとして好適に使用することができ、電荷の除電、帶電を適切に行うことができるため優れた画像処理が可能となる。

第4発明の半導電性高濃度P I前駆体組成物では、CB粉体が均一に分散し、  
10 かつ、CB粉体が均一分散した状態の貯蔵安定性が格段に向上する。しかも、これを用いた半導電性P I前駆体組成物を回転成形して得られる導電性管状P Iフィルムは、その厚み方向に極めて安定かつ均質な電気抵抗率を有する導電性が付与される。すなわち、例えばカラープリンター、カラー複写機等に用いる電子写真方式の中間転写ベルト等として使用した場合、電荷の除電、帶電を適切に行う  
15 ことができ、優れた画像処理が可能となる。また、本発明の半導電性高濃度P I前駆体組成物は、カーボンブラック分散液に成形原料であるモノマーを溶解させるため、不揮発性分濃度を35～60重量%程度と格段に高めることができる。そのため、本発明の半導電性高濃度P I前駆体組成物では、容易に膜厚のあるフィルムを製造することができ、使用する溶媒の量が少ないためコストが抑えられ溶媒  
20 の蒸発除去が簡便になる。

## 請求の範囲

1. 非対称性芳香族テトラカルボン酸成分15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸成分85～45モル%との混合物からなる2種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とから形成されたポリイミドからなり、その降伏強度( $\sigma_y$ )が120 MPa以上であり破断強度と降伏強度の比( $\sigma_c/\sigma_y$ )が1.10以上であることを特徴とする無端管状ポリイミドフィルム。
2. 非対称性芳香族テトラカルボン酸成分15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸成分85～45モル%との混合物からなる2種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とから形成されたポリイミドにカーボンブラックが分散されてなり、その表面抵抗率が $10^3$ ～ $10^{15}$ Ω/□である半導電性無端管状ポリイミドフィルム。
3. 表面電気抵抗率の対数換算値の標準偏差が0.2以内であり、体積電気抵抗率の対数換算値の標準偏差が0.2以内であり、表面電気抵抗率の対数換算値と裏面電気抵抗率の対数換算値との差が0.4以内である請求項2に記載の半導電性無端管状ポリイミドフィルム。
4. 非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル85～45モル%とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。
5. 非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル85～45モル%とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と、芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液に、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し1～35重量部のカーボンブラックが分散された半導電性のモノマ混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

6. 請求項 5 に記載の製造方法により製造される電子写真方式の中間転写ペルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

7. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンとの略等モル量を重縮合反応して得られる芳香族アミド酸オリゴマー、カーボンブラック、及び有機極性溶媒を含有してなる半導電性芳香族アミド酸組成物。

8. 前記芳香族アミド酸オリゴマーが、2種以上の芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの略等モル量を有機極性溶媒中 80℃程度以下の温度で重縮合反応して得られる芳香族アミド酸オリゴマーである請求項 7 に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

10 9. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸二無水物が、非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物 15～55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物 85～45 モル%とからなる混合物である請求項 8 に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

10 10. 前記芳香族アミド酸オリゴマーが、2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を有機極性溶媒中 90～120℃程度の温度で重縮合反応して得られる芳香族アミド酸オリゴマーである請求項 7 に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

11 11. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 15～55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 85～45 モル%とからなる混合物である請求項 10 に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

12. 前記芳香族アミド酸オリゴマーの数平均分子量が 1000～7000 程度である請求項 7 に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

13. カーボンブラックの配合量が、芳香族テトラカルボン酸成分と有機ジアミンの合計量 100 重量部に対し、3～30 重量部程度である請求項 7 に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物。

14. 請求項 7 に記載の半導電性芳香族アミド酸組成物を回転成形し、加熱処理することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

15. 請求項 14 に記載の製造方法により製造される、電子写真方式の中間

転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

16. 有機極性溶媒中で2種以上の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミンとの略等モル量を一部縮重合反応して芳香族アミド酸オリゴマー溶液とし、これと導電性カーボンブラック粉体とを均一混合することを特徴とする半導電性芳香族アミド酸組成物の製造方法。

17. 有機極性溶媒に2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解したナイロン塩型モノマー溶液に、高分子量のポリイミド前駆体溶液又は高分子量のポリアミドイミド溶液を混合して混合溶液を調製し、該混合溶液にカーボンブラックを均一分散させてなる半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

18. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 10~55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 90~45 モル%とからなる混合物である請求項17に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

19. 2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性の 2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル 10~55 モル%と対称性の 3,3',4,4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル 90~45 モル%とからなる混合物である請求項17に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

20. 高分子量のポリイミド前駆体溶液が数平均分子量 10000 以上のポリアミド酸溶液であり、高分子量のポリアミドイミド溶液が数平均分子量 10000 以上のポリアミドイミド溶液である請求項17に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

21. 前記数平均分子量 10000 以上のポリアミド酸溶液が、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノジフェニルエーテルとの略等モル量を有機極性溶媒中で反応して製造される請求項20に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

22. 前記数平均分子量 10000 以上のポリアミドイミド溶液が、トリメリット酸無水物及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる酸無水物と芳香族イソシアネートとの略等モル量を有機極性溶媒中で反応して製造される請求

項20に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物。

23. 請求項17に記載の半導電性ポリイミド系前駆体組成物を回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミド系フィルムの製造方法。

5 24. 請求項23に記載の製造方法により製造される、表面抵抗率が $10^7$ ~ $10^{14}\Omega/\square$ であり電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミド系フィルム。

10 25. 有機極性溶媒に2種以上の芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解したナイロン塩型モノマー溶液に、高分子量のポリイミド前駆体溶液又は高分子量のポリアミドイミド溶液を混合して混合溶液を調製し、該混合溶液にカーボンブラックを均一分散させることを特徴する半導電性ポリイミド系前駆体組成物の製造方法。

15 26. 有機極性溶媒にカーボンブラックを均一に分散させてなるカーボンブラック分散液に、芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンとの略等モル量を溶解することを特徴とする半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

20 27. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 10~55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステル 90~45 モル%とからなる混合物である請求項26に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

25 28. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルが、非対称性の 2,3,3',4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル 10~55 モル%と対称性の 3,3',4,4' -ビフェニルテトラカルボン酸ジエステル 90~45 モル%とからなる混合物である請求項26に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

29. 芳香族テトラカルボン酸ジエステルと芳香族ジアミンの合計量 100 重量部に対し、カーボンブラックが 5~35 重量部程度である請求項26に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物の製造方法。

30. 請求項26に記載の製造方法により製造される半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物。

31. 請求項30に記載の半導電性高濃度ポリイミド前駆体組成物を回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

32. 請求項31に記載の製造方法により製造される表面抵抗率  $10^7$ ~ $10^{14}$  Ω/□である、電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミドフィルム。